(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 906078 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 906078

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C09K 19/60
C09K 19/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.12.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.12.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.06.1991**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

11.12.1989 US 448409

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Hercules Incorporated,** Hercules Plaza, 1313 N. Market Street, Wilmington, DE 19894-0001, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Shannon, Paul Joseph,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Swetlin, Brian Joseph,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Heinänen Oy Patenttitoimisto, Airport Plaza, Äyritie 8 D, 01510 Vantaa

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Nestemäinen kide kytketty dikloriini väriaineeseen
Flytande kristall ihopkopplad med diklorin färgämne

Dikromaattiseen väriaineeseen kytketty nestekide
Flytande kristall ihopkopplad med dikromatiskt färgämne

Tämä keksintö kohdistuu pleokromaattisten, erityisti dikromaattisten väriaineiden muuntajiin, joissa yhdistävä ryhmä, joka sisältää kaksi lineaarisesti toisiinsa sitoutunutta atomia, on kytketty nestekideosuuteen (neste-kidetyyppinen radikaali) ja on se yhdistettävissä ei-ioniaktiivisiin väriainekromoforeihin muunnettujen väriainekoostumusten muodostamiseksi vieras-isäntä-koostumuksissa ja laitteissa, jotka sisältävät väriaineyhdisteitä.

Nestekideväliainetta käytetään laitteiden, kuten moottoriajoneuvojen ja prosessin hallintalaitteiden ja yleisesti aikaa ja lämpötilaa mittaavien laitteiden näyttöruuduissa. Nestekideväliaine samoin kuin nestemäiset kideyhdisteet voivat sisältää liuenneita anisotrooppisia väriaineita, jotka ovat väriaineita, joilla on erilaisia valonläpäisevyyden arvoja mitattuna eri akseleita pitkin ja niitä kutsutaan pleokromaattisiksi, jos niissä ilmenee erilaisia värejä, katsottuna valossa, joka väreilee yhdensuuntaisesti eri akseleiden suhteen. Väliainetta, joka koostuu yhdestä tai useammasta nestekideyhdisteestä, joihin on liuenneena yksi tai useampi väriaine, kutsutaan "vieras-isäntä"-järjestelmäksi.

Tällaiset näyttölaitteet koostuvat pääasiassa nestemäisestä kideväliaineesta, joka on kerrostettu lasin ja muiden läpinäkyvien substraattien väliin solun muodostamiseksi, jolloin substraattien pinnat on päällystetty läpinäkyvällä sähköä johtavalla aineella selektiivisesti kuvan muodostavien johtavien mallien tuottamiseksi.

Kun nestekideisäntä ja väriainevieras toimivat sopivasti, valonläpäisyä näiden kennojen läpi hallitaan tarkoituk-

senmukaisesti muuttamalla nestekiteen ja dikromaattisten väriainemolekyylien orientaatiota jännitteen avulla, joka annetaan sähköä johtaviin malleihin. Voidaan käyttää yhtä tai useampaa polarointilaitetta orientoidun neste-kide-isäntä-vieras-järjestelmäm läpäisemän valon värähtelyn suunnan hallitsemiseksi.

Vieras-isäntä-järjestelmien anisotrooppiset väriaineet, jotka sopivat tällaisiin näyttöruutujen vieras-isäntä-järjestelmiin, ovat dikromaattisia väriaineita, joiden absorptiointensiteetti vaihtelee katsottuna yhtä akselia pitkin kahdesta akselista. Vieras-isäntäjärjestelmän nestekidemolekyylit ja dikromaattiset väriainemolekyylit on normaalisti suunnattu pääasiallisesti solun lasisubstraattien kanssa yhdensuuntaisesti. Käytettässä sähkökenttää nämä molekyylit asettuvat pääasiallisesti kohtisuoraan lasisubstraatteihin nähden valitussa mallissa. Suuntautumisen muutoksesta seuraa merkittävä muutos väriaineen absorption intensiteetissä ja siten havaittava muutos mallin optisissa ominaisuuksissa.

Tämä suuntautumisen muutos käsittää järjestysparametrin S, joka on nestekideisännässä väriaineen järjestymisen mitta, ja se ilmaisee siten tehon, jolla dikromaattinen väriaine orientuu nestekidevälіaineessa ja on suoraan suhteessa kontrastiin, joka havaitaan katsottaessa nestekidelaitetta. Siten väriaineet, joilla on suuri optinen järjestysparametri, tuottavat suuren kontrastin.

Optinen järjestysparametri lasketaan käyttäen seuraavaa kaavaa:

$$S = \frac{D - 1}{D + 2}$$

jossa D = $A_{\perp}/A_{\parallel}$, $A_{\perp}$ on maksimaalinen absorptio mitattuna polarointilaitteen läsnäollessa ja $A_{\parallel}$ on absorbanssi, kun polarointilaite pyörii 90° alkuperäisesta asemasta. S:n arvo on vähemmän kuin 1 ja se on edullisesti hyvin lähellä arvoa 1.

On hyvin tunnettua, että väriaineen dikromaattisuutta, järjestysparametreja ja väriaineen liukoisuutta nestekideväliaineessa voidaan parantaa kytkemällä nestekideosuudet (radikaalit, joiden tiedetään sisältävän nestekideväliaineita) väriainekromoforeihin. Esimerkiksi US-patentissa 4 402 854 julkaistaan pleokromaattiset anisotrooppiset väriaineet, kuten 2,6-di[4-n-pentyylisykloheksyylibentsoyylioksi]antrakinonit, joissa nestekidetyyppiset osuudet, kuten 4-n-pentyylisykloheksyylibentsoyylioksi, on kytketty suoraan antrakinoniradikaaliin väriaineosuuden esteriryhmän avulla. Samoin US-patentissa 4 588 517 julkaistaan atsoväriaineiden muuntaminen kytkemällä väriaineet nestekideosuuksiin, kuten bifenyyli-, sykloheksyyli-sykloheksyyli- ja fenyylisykloheksyyliosuuksiin, sidoksen avulla, joka koostuu kahdesta lineaarisesti toisiinsa sitoutuneesta atomista, jollaisia ovat esimerkiksi:

$-CH_2O-$, $-CH_2N-$, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}O-$, $-CH_2S-$ ja $-COS-$.

Kuitenkin tällaisella kytkennällä disyklisiin renkaisiin, jotka sisältävät nestekideosuuksia joko suoran kytkennän tai korkeintaan kaksi atomia käsittävän sidoksen avulla, on haittapuolena, että väriaineen dikroismi, järjestysparametrit ja liukoisuus nestekideväliaineessa eivät tule riittävästi paremmiksi.

On siten tarvetta dikromaattisten väriaineiden muuntamiseksi, jotta dikromaattisten väriaineiden järjestysparametri

ja liukoisuus nestekideisäntäväliaineessa lisääntyvät, mutta väriainekromoforin absorption perusominaisuudet eivät muutu.

Tämän keksinnön mukaisesti dikromaattisen väriaineen muuntaja, jossa kaksi lineaarisesti toisiinsa sitoutunutta atomia sisältävä yhdistävä ryhmä kytketään nestekideosuuteen ja joka on yhdistettävissä ei-ioniaktiiviseen väriainekromoforiin, on tunnettu siitä, että yhdistävä ryhmä sisältää väliketjun, jossa on ainakin neljä lineaarisesti toisiinsa sitoutunutta atomia ja joka on kytketty nestekideosuuden toiseen päähän ja on yhdistettävissä toisesta päästä ei-ioniaktiiviseen väriainekromoforiin kovalenttisen sidoksen avulla.

Keksinnön mukaisesti myös mainittu dikromaattisen väriaineen muuntaja, joka on kytketty nestekideosuuteen, on yhdistetty ei-ioniaktiiviseen väriainekromoforiin, jonka absorptiomaksimi on 400 - 2000 nm ja ekstinktiokerroin suurempi kuin 2000 dikromaattisen väriaineyhdisteen muuntamiseksi.

Keksinnön mukaisesti tuotetuilla molekyylirakenteilla on havaittu olevan suurempi valikoima kulma- ja muita kulmatarkkuussuhteita väriaine-elementin ja nestekideosuuden välillä verrattuna tunnettuihin dikromaattisiin väriaineyhdisteisiin; toisin sanoen lisääntynyt "joustavuus", joka parantaa huomattavasti järjestysparametria ja liukoisuutta ja siten väriaineyhdisteen dikromaattisuutta.

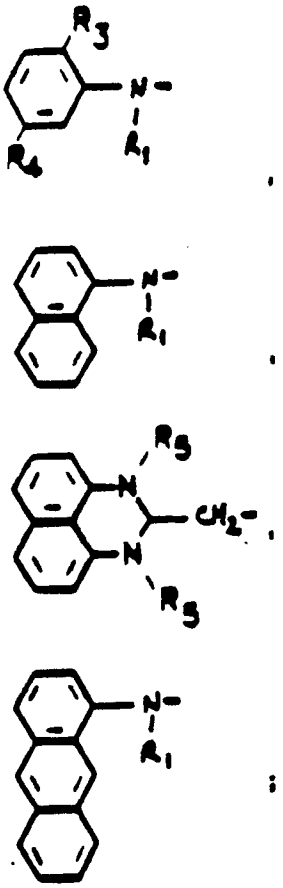
Edullisesti väliketjut ovat lineaarisia hiiliketjuja, joilla on parillinen hiiliatomien lukumäärä, väriaineosuuden ja nestekideosuuden välillä. Edullisempia ovat lineaariset ketjut, joilla on 6 - 12 atomia, ja edullisimpia ovat lineaariset, substituoimattomat ja keskeytymättömät alkyy-

lihiiliketjut, joissa on 4, 6, 8 tai 10 hiiliatomia, ja joiden kummassakin päässä on itsenäisesti ryhmä

-O-,	-N-,	-N-,	-N-,	-S-
	H	CH_3	C_2H_5	

tai kovalenttinen sidos, jolloin mainittu ryhmä on yhdistetty väriaineosuuteen ja kovalenttinen sidos nestekideosuuteen tai erityisesti yhdistettäessä atso- ja poly(atso)väriaineita nestekideosuuksiin, joilla on väriaineyhdisteeseen yhdistettävän lineaarisen hiiliketjun päässä aromaattinen amiiniradikaali, jolla on yleinen kaava:

Levy 7

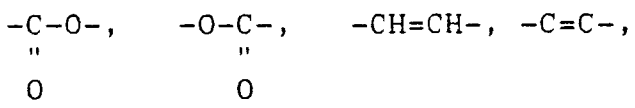


jolloin kaavoissa R_3 ja R_4 esittävät itsenäisesti vetyä, metyyliä, metoksia, etoksia, Br:a, Cl:a, I:a tai OH:a; ja R_5 on vety tai C_1 - C_{10} -alkyyliryhmä ja yksi väliketjun neljästä tai useammasta lineaarisesti toisiinsa sitoutuneesta atomista on aromaattisen amiinin typpiatomia tai 2,3-dihydropiperimidiinin metyleenihiili.

Edullisesti väriaineosuuden absorptiomaksimi on 400 - 800 nm ja se on antrakinoni-, atso-, diatso-, trisatso-, tetra-atso-, penta-atso-, heksa-atso-, stilbeeni- tai ftalosyaniiniväriaineosuus, jolloin edullisin on antrakinoniväriaineosuus. Väriaineyhdisteissä ovat myös edullisempia mitkä tahansa väriaineet, joiden itsensä dikromaattiset järjestysparametrit ovat vähintään 0,4 nemaattisissa nestekideisännissä.

Edullisin dikromaattisen väriaineen muuntaja, joka on tarkoitettu käytettäväksi erityisesti keksinnönmukaisissa, atso- tai poly(atso)väriaineosuudet sisältävissä väriaineyhdisteissä, on kesinnönmukainen väriaineen muuntaja, joka on yhdistettävissä väliketjun toisesta päästä ei-ioniaktiiviseen atso- tai poly(atso)väriainekromoforiin aromaattisen amiiniradikaalin avulla, jolla on yksi yleisistä kaavoista, jotka on esitetty levyllä 7.

Edullisesti nestekideosuus sisältää kaksi tai kolme rengasta, jotka on valittu ryhmästä, joka käsittää bentseenirenkaat, joilla on 1,4-substituutiot, sykloheksyylirenkaat, joilla on 1,4-substituutiot tai pyrimidiinit, joilla on 2,5-substituutiot. Renkaat voidaan yhdistää toiseen renkaaseen tai ne voidaan yhdistää yhden yhdistävän sidoksen avulla, jonka ei pitäisi olla kovalenttinen sidos kolmen renkaan ollessa läsnä. Edullisessa nestekideosuudessa sidos on



tai kovalenttinen sidos kahden renkaan välillä, ja toinen substituutio on vety, C_1 - C_{12} -alkyyliryhmä, C_5 - C_7 -sykloalkyyliryhmä, C_1 - C_{12} -alkoksiryhmä, C_1 - C_{12} -alkoksikarbonyyliryhmä, nitriiliryhmä, nitroryhmä tai ryhmä NR_3R_4, joissa R_3 ja R_4 esittävät itsenäisesti joko vetyä tai C_1 - C_{12} -alkyyliryhmää. Toinen substituutio on edullisesti nitriili- tai nitroryhmä.

Keksinnön mukaisesti myös mainittua dikromaattista väriaineyhdistettä, jossa väriaine on kytketty nestekideosuuteen yhdistävän ryhmän avulla, joka sisältää ainakin neljä lineaarisesti toisiinsa sitoutunutta atomia, käytetään vierasväriaineena vieras-isäntä-nestekideväliaineessa ja sitä käytetään myös näyttölaitteissa, jotka sisältävät vieras-isäntä-nestekideväliaineeseen.

Piirrokset:

Kuva 1 esittää väriaineyhdisteiden yleisiä rakenteita, joissa väriaineet on kytketty nestekideosuuksiin yhdistävien ryhmien avulla.

Kuvat 2 ja 3 esittävät esimerkinomaisesti dikromaattisen väriaineen muuntajia, jotka on kytketty väliketjujen toisesta päästä nestekideosuuksiin, joita kuvataan kirjaimilla B_1 ja B_2, ja joilla on jokaisen lineaarisen hiiliketjun toisessa päässä yhtenä pääteryhmistä aromaattinen amiiniradikaali, joka esimerkeissä 1 - 7 voisi olla kytkettävissä väriaineeseen (tai muuhun ryhmään) ja joka esimerkeissä 8 - 14 esitetään yhdistettynä ei-ioniaktiiviseen atso- tai poly(atso)väriaineen väliketjuun.

Kuvat 4 - 10 esittävät eri reaktioita, joiden avulla valmistetaan dikromaattisia väriaineyhdisteitä, joissa väriaine tai aromaattinen amiini on kytketty nestekideosuuteen keksinnön mukaisesti.

Kuvat 11 - 14 esittävät tyypillistä nestekidenäyttöä.

Dikromaattisilla väriaineyhdisteillä, joissa väriaine on kytketty nestekideosuuteen keksinnön mukaisesti, on yleiset rakenteet, jotka on esitetty kaavamaisesti kuvassa 1 ja seuraavissa kaavoissa (I) ja (II), ja ne sisältävät kolme olennaista komponenttia: dikromaattisen väriainekromoforin (A), ainakin yhden joustavan yhdistävän ryhmän X-Y-Z ja nestekideosuuden B.

Dikromaattisilla väriaineyhdisteillä, joissa väriaine on kytketty väliketjujen avulla nestekideosuuksiin, on yleinen kaava

A-X-Y-Z-B (I)

tai B-Z-Y-X-A-X-Y-Z-B (II)

joissa A on ei-ioniaktiivinen dikromaattinen väriaineosuus, jonka absorptiomaksimi on 400 - 2000 nm ja jonka ekstinktiokerroin on suurempi kuin 2000;
X ja Z esittävät itsenäisesti ryhmää

$-O-$, $-NR_1-$, $-S-$, $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NR_1-$, $-NR_1-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$,

$-S-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-S-$

tai kovalenttista sidosta, ja R_1 on vety, metyyliryhmä tai

etyyliryhmä: Y on lineaarinen tai haaroittunut C_2 - C_{12} -alkyyliryhmä, jonka ketjun on keskeyttänyt yksi tai useampi ryhmistä -O-, -S- tai -NR_1-, tai ketju on keskeytymätön; B on nestekideosuus, jolla on yleinen kaava:

$$-D-W-D-R_2, \qquad (III)$$

$$-D-W-D-D-R_2 \text{ tai} \qquad (IV)$$

$$-D-D-W-D-R_2 \qquad (V)$$

joissa D on 1,4-disubstituoitu bentseenirengas, 1,4-disubstituoitu sykloheksaanirengas tai 2,5-disubstituoitu pyrimidiinirengas,

W on -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -CH=CH-, -C≡C-,

tai kovalenttinen sidos, ja R_2 on vety, C_1 - C_{12} -alkyyliryhmä, C_5 - C_7 -sykloalkyyliryhmä, C_1 - C_{12} -alkoksiryhmä, C_1 - C_{12} -alkoksikarbonyyliryhmä, nitriiliryhmä, nitroryhmä tai NR_3R_4, jossa R_3 ja R_4 ovat itsenäisesti vetyjä tai C_1 - C_{12} -alkyyliryhmiä ja X-Y-Z sisältää vähintään neljä lineaarisesti toisiinsa sitoutunutta atomia.

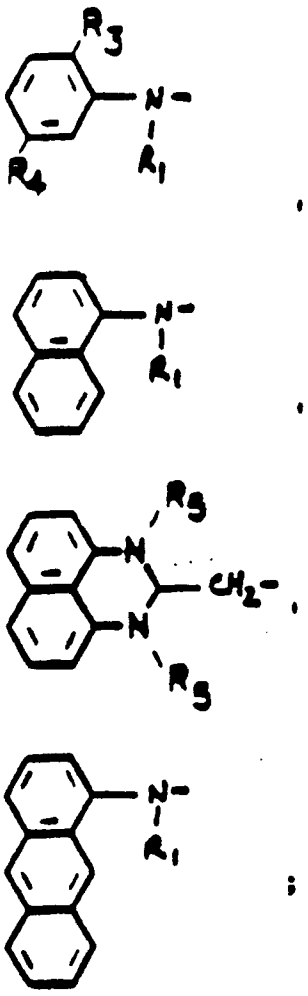
Tämän keksinnön dikromaattisten väriaineiden muuntajia, joissa neljä lineaarisesti toisiinsa sitoutunutta atomia sisältävä ryhmä on kytketty nestekideosuuteen ja on yhdistettävissä ei-ioniaktiiviseen väriainekromoforiin tämän keksinnön dikromattisten väriaineyhdisteiden muodostamiseksi, voidaan valmistaa standardein synteettisin menetelmin, joita käytetään atsoväriaineiden, antrakinoniväriaineiden ja muiden väriaineiden muuntamiseksi.

Aromaattisia amiineja, jotka kytketään nestekideosuuksiin, voidaan valmistaa muuntamalla sopivia aromaattisia amiineja tartunta-aineilla, jotka on valmistettu synteettisesti tavalla, joka esitetään kaaviossa 1 (kuva 4). Näillä aromaattisilla amiineilla on yleinen kaava:

V-Y-Z-B (VI)

jossa V on

Levy 7



jolloin kaavoissa R_3 ja R_4 esittävät itsenäisesti vetyä, metyyliä, metoksia, etoksia, Br:a, Cl:a, I:a tai OH:a, R_5 on vety tai C_1 - C_{10} -alkyyliryhmä ja Y, Z, R_1 ja B ovat kuten edellä on määritelty.

Tässä keksinnössä käyttökelpoiset aromaattiset amiinit ovat aniliineja ja substituoituja aniliineja, naftyyliamiineja, aminoantraseeneja ja 1,8-naftaleenidiamiineja. Tätä keksintöä varten edullisia aromaattisia amiineja ovat aniliinit, naftyyliamiinit ja 1,8-naftaleenidiamiinit.

Aromaattiset amiinit alkyloidaan sitten nestekiteen tartuntaaineella niiden amidikaliumsuolojen kautta, kuten esimerkkinä esitetään kaaviossa 2 (kuva 5). Amidit voidaan myös kondensoida nestekiteen aldehyditartunta-aineilla, jotta muodostuu imiineja, jotka voidaan pelkistää, jolloin saadaan nestekidekytkettyjä aromaattisia amiineja. 1,8-diaminonaftaleenin tai N,N'-dialkyyli-1,8-diaminonaftaleenin kondensointi nestekiteen aldehyditartunta-aineiden kanssa voi muodostaa nestekidekytkettyjä 2,3-dihydroperimidiineja (D), kuten esimerkkinä esitetään kaaviossa 3 (kuva 6).

Kytkettäviä aromaattisia amiineja voidaan käyttää kytkettäessä monenlaisia diatsoniumioneja, jotta saadaan nestekideosuuteen kytkettyjä atso- tai poly(atso)väriaineyhdisteitä, kuten esimerkkinä esitetään kaaviossa 4 (kuva 7).

Nestekiteen tartunta-aine (A) valmistetaan alkyloimalla 4'-hydroksibifenyylinitriili dibromialkaanilla. Voidaan käyttää useita dibromialkaaneja ja muuta kahta tai kolmea rengasmaista nestekideosuutta, jotta saadaan nestekiteen tartunta-aineeseen erilaisia väliketjun pituuksia ja rakennemalleja. Vaihtoehtoisesti bromiditartunta-aine (A) voidaan muuttaa aldehyditartunta-aineeksi (B).

Aromaattiset amiinit alkyloidaan sitten nestekiteen tartunta-aineen avulla niiden amidikaliumsuolojen kautta, kuten esimerkkinä esitetään kaaviossa 2 (kuva 5). Amiinit voidaan myös kondensoida nestekiteen aldehyditartunta-aineiden

avulla, jotta saadaan imiineja, jotka voidaan pelkistää, jolloin saadaan aromaattisia amiineja, jotka kytketään nestekideosuuksiin. 1,8-diaminonaftaleenin tai N,N'-dialkyyli-1,8-diaminonaftaleenin kondensointi nestekiteen aldehyditartunta-aineen avulla voi muodostaa kytkettyjä 2,3-dihydroperimidiineja (D), kuten esimerkkinä esitetään kaaviossa 3 (kuva 6).

Kytkettyjä aromaattisia amiineja voidaan käyttää kytkettäessä monenlaisia diatsoniumioneja, jotta saadaan atso- tai poly(atso)väriaineita, kuten esimerkkinä esitetään kaaviossa 4 (kuva 7).

Voidaan kytkeä kaksi ekvivalenttia aromaattista amiinia nestekideosuuteen bis-diatsoiniumionin avulla, kuten esimerkkinä esitetään kaaviossa 5 (kuva 8), jotta saadaan kytkettyjä väriaineita.

Vaihtoehtoisesti nestekideosuuksiin kytkettyjä atso- tai poly(atso)väriaineyhdisteitä voidaan saada hydroksi-päätteisistä atsokromoforeista alkyloimalla nestekiteen bromiditartunta-aineiden (A) avulla, kuten esimerkkinä esitetään kaaviossa 6 (kuva 9).

Nestekideosuuksiin kytkettyjä antrakinoniväriaineosuuksia voidaan valmistaa alkyloimalla hydroksilla substituoidut antrakinonit nestekiteen bromiditartunta-aineiden (A) avulla, kuten esimerkkinä esitetään kaaviossa 7 (kuva 10).

Kuvat 2 ja 3 esittävät useita kytkettyjä aromaattisia amiineja ja väriaineita, jotka on valmistettu edellä esitettyjen synteettisten vaiheiden avulla.

Tämän keksinnön kytketyt väriaineet ovat käyttökelpoisia vieras-isäntä-nestekideseoksissa, jotka sisältävät vähin-

tään yhden nestekiteen ja vähintään yhden dikromaattisen väriaineen, joka on kytketty nestekideosuuteen ja joka liukenee nestekiteeseen. Tällaiset vieras-isäntä-seokset voivat sisältää myös yhden tai useamman dikromaattisen väriaineen, joka liukenee nestekiteeseen/nestekiteisiin. Termiä "nestekide" käytetään tavanomaisesti viittaamaan molekyyleihin, joilla on anisotrooppinen geometria, kuten sauvan muoto tai levyn muoto, ja joilla on pyvyvä välituote nestemäisen ja kiinteän välillä ja joiden molekyylipainot ovat pieniä. Tämän keksinnön nestekideväliaine voi sisältää minkä tahansa tällaisen nestekideyhdisteen, joka on käyttökelpoinen nestekidelaitteissa, esimerkiksi nestekidenäytöissä, tai tällaisten nestekideyhdisteiden seoksen. Käyttökelpoisia ovat termotrooppiset nestekiteet, joilla on nemaattiset ja smektiittiset (mukaan luettuna ferroelektriset) faasit.

Nemaattisiin faaseihin sisältyvät tavanomaiset uniaksiaaliset nemaattiset aineet, kierretyt nemaattiset aineet ja kolesteeriset mesofaasit. Nemaattisilla nestekiteillä voi olla joko positiivinen tai negatiivinen dielektrinen anisotropia. Tässä käytettynä termit "positiivinen" ja "negatiivinen" viittaavat nestekiteitä sisältävän seoksen nettodielektriseen anisotropiaan.

Helposti saatavilla oleviin positiivisiin nemaattisiin nestekidemateriaaleihin, jotka ovat sopivia tämän keksinnön harjoittamiseen, sisältyvät seuraavat yhdisteet:
4-syano-4'-alkyylibifenyylit, 4-syano-4'-alkyylioksibifenyylit, 4-alkyyli-(4'-syanofenyyli)sykloheksaanit, 4-alkyyli-(4'-syanobifenyyli)sykloheksaanit, 4-syanofenyyli-4'-alkyylibentsoaatit, 4-syanofenyyli-4'-alkyylioksibentsoaatit, 4-alkyylioksifenyyli-4'-syanobentsoaatit, 4-alkyylifenyyli-4'-syanobentsoaatit,

1-(4'-alkyylifenyyli)-4-alkyylipyrimidiinit,
1-(4'-alkyylifenyyli)-4-syanopyrimidiinit,
1-(4'-alkyylioksifenyyli)-4-syanopyrimidiinit ja
1-(4-syanofenyyli)-4-alkyylipyrimidiinit.

Spesifisiä esimerkkejä näihin ryhmiin kuuluvista yhdisteistä ovat:
4-syano-4'-pentyylibifenyyli, 4-syano-4'-heksyylioksibifenyyli, trans-4-pentyyli-(4'-syanofenyyli)sykloheksaani, trans-4-heksyyli-(4'-syanobifenyyli)sykloheksaani, 4-syanofenyyli-4'-propyylibentsoaatti, 4-pentyylioksifenyyli-4'-syanobentsoaatti, 4-heksyylifenyyli-4'-syanobentsoaatti, 1-(4'-pentyylifenyyli)-4-butyylipyrimidiini, 1-(4'-butyylioksifenyyli)-4-syanopyrimidiini, 1-(4-syanofenyyli)-4-alkyylipyrimidiini, 4-n-heksyylibentsylidiini-4'-aminobentsonitriili ja 4-syanobentsylidiini-4'-oktyylioksianiliini.

Kaikkien edellä mainittujen yhdisteiden eutektiset seokset ja yhdistelmät ovat myös käyttökelpoisia. Kuvaavia ovat 4'-alkyyli-4-syanobifenyylien eutektiset seokset joko 4'-alkyylioksi-4-syanobifenyylien kanssa, joissa 4'-substituenteilla on 3 - 8 hiiliatomia, tai terfenyylinestekiteiden kanssa, joilla on 4-alkyyli- tai -alkyylioksisubstituentit, jotka sisältävät 3 - 8 hiiliatomia. Edustavia ovat kaupallisesti saatavilla oleva E7-seos yhtiöltä BDH, Ltd., Poole, Englanti; ROTN 404, bifenyylipyrimidiinineste-kiteiden eutektinen seos yhtiöltä Hoffman La Roche, Nutley, New Jersey; PCH 1132, seos, joka sisältää 4-alkyyli-(4'-syanobifenyyli)sykloheksaaneja ja 4-alkyyli-(4'-syanofenyyli)sykloheksaaneja yhtiöltä EM Industries, Hawthorne, New York; ja ZLI 1982, joka on myös saatavissa yhtiöltä EM Industries.

Edustaviin nemaattisiin nestekiteisiin, joilla on negatiivinen dielektrinen anisotropia ja jotka voisivat olla käyttökelpoisia tässä keksinnössä, sisältyvät seuraavat yhdisteet:
4-alkyylioksi-4'-alkyylioksiatsoksibentseenit, 4-alkyyli-4'-alkyylioksiatsoksibentseenit, 4-alkyyli-4'-asyylioksiatsoksibentseenit, 4-alkyyli-4'-alkyyliatsoksibentseenit ja 4-alkyyli-2-syanofenyyli-4'-alkyylibifenyyli-1-karboksylaatit.

Spesifisiin esimerkkeihin sisältyvät:
p-atsoksianisoli, 4-butyyli-4'-heksyylioksiatsoksibentseeni, 4-butyyli-4'-asetoksiatsoksibentseeni, 4,4'-bis(heksyyli)atsoksibentseeni ja 4-pentyyli-2-syanofenyyli-4'-heptyylibifenyyli-1-karboksylaatti. Kaupallisesti saatavissa ovat Licristal S1014 yhtiöltä EM Industries, Hawthorne, New York; ja EN-18 yhtiöltä Chisso Corp., Yokohama, Japani.

Tavanomaiset nemaattiset valmisteet voidaan saattaa kierretyiksi nemaattisiksi (kiraalisiksi nemaattisiksi) faaseiksi lisäämällä kiraalisia (optisesti aktiivisia) aineita nemaattiseen koostumukseen. Tyypillisesti nemaattinen nestekide, jonka kiraalinen osuus on kiinnitetty, lisätään nemaattiseen koostumukseen määrän ollessa 1 - 20 painoprosenttia. Nemaattisen koostumuksen pakkaus kiertyy itsestään kiraalisen vierasatomiaineen ollessa läsnä, jolloin saadaan molekyylien kierteinen järjestys. Kierteiset nemaattiset faasit saavat aikaan suuren kontrastin vierasisäntä-näyttöruudussa.

Edustavia ryhmiä optisesti aktiivisista nestekiteistä, jotka ovat käyttökelpoisia valmistettaessa kierrettyjä nemaattisia mesofaaseja tätä keksintöä varten, ovat 4-syano-4'-alkyylibifenyylit, 4-syano-4'-alkyylioksibifenyylit ja kolesteryylialkanoaatit. Tyypillisiä esimerkkejä

optisesti aktiivisista nestekiteistä ovat 4-syano-4'-(2-metyylibutyyli)bifenyyli ja 4-syano-4'-(2-metyylibutyylioksi)bifenyyli, jotka ovat saatavissa yhtiöltä BDH Limited (Poole, Englanti) kauppanimillä CB15 (edellinen) ja C15 (jälkimmäinen), ja kolesteryylinonanoaatti, joka on saatavissa yhtiöltä F. Hoffmann-LaRoche Company (Basel, Sveitsi).

Smektisilä A-nestekiteillä, jotka ovat käyttökelpoisia tässä keksinnössä, voi olla joko positiivinen tai negatiivinen dielektrinen anisotropia. Smektisiin A-nestekiteisiin, joilla on positiivinen anisotropia, sisältyvät seuraavat yhdisteet: 4-alkyyli-4'-syanobifenyyli ja 4-syano-4'-alkyylibentsylidiinianiliinit sekä 4-alkyyli-4''-syano-p-terfenyylien ja 4-alkyyli-4''-syanobifenyylien seokset. Käyttökelpoisia ovat myös smektiset A-seokset, jotka ovat peräisin elektronin hyväksyvistä ja elektronin luovuttavista mesogeenisista ytimistä, esimerkiksi 4'-alkyylifenyyli-4-alkyylibentsoaatit ja 4'-syanofenyyli-4''-alkyylioksibentsoyylioksibentsoaatit. Spesifisiä esimerkkejä yhdisteistä, jotka ovat käyttökelpoisia positiivisen dilektrisen anisotropian omaavina smektisinä A-nestekiteinä, ovat seuraavat yhdisteet:
4-syano-4'-oktyylibentsylidiinianiliini, 4-dekyyli-4'-syanobifenyyli, 4-dodekyyli-4''-syano-p-terfenyyli, 4'-heptyylifenyyli-4-butyylibentsoaatti ja 4'-syanofenyyli-4''-oktyylioksibentsoyylioksibentsoaatti. Kaikkien edellä mainittujen smektisten A-aineiden eutektiset seokset ja yhdistelmät ovat myös käyttökelpoisia. Edustavia smektisten A-nestekiteiden eutektisia seoksia ja yhdistelmiä ovat kaupallisesti saatavissa olevat aineet S1, S2, S3, S4, S5, S6 ja S7 yhtiöltä EM Industries, Hawthorne, New York.

Edustavia negatiivisen dielektrisen anisotropian omaavia smektisiä A-nestekiteitä, jotka ovat käyttökelpoisia tässä

keksinnössä, ovat 4-alkyylifenyyli-4-alkyylioksi-3-syanobentsoaatit, 4-alkyylioksifenyyli-4-alkyylioksi-3-syanobentsoaatit ja 4''-alkyylioksifenyyli-4'-alkyylioksibentsoyylioksi-3-syanobentsoaatit. Spesifisiin esimerkkeihin sisältyvät: 4'-oktyylifenyyli-4-dekyylioksi-3-syanobentsoaatti, 4'-dekyylioksifenyyli-4-oktyylioksi-3-syanobentsoaatti ja 4'-heptyylioksifenyyli-4'-dekyylioksibentsoyyli-3-syanobentsoaatti. Niiden eutektisiä seoksia voidaan myös käyttää.

Edustaviin kiraalisiin smektisiin C-nestekiteisiin, jotka ovat käyttökelpoisia harjoitettaessa tätä keksintöä, sisältyvät: 4'-alkyylioksifenyyli-4-alkyylioksibentsoaatit, 4'-alkyylioksibifenyyli-4-alkyylioksibentsoaatit, 4-alkyylioksifenyyli-4-alkyylioksibifenyylikarboksylaatit ja 4'-n-alkyylioksibifenyyli-4-karboksylaattien terpenoliesterit. Spesifisiä esimerkkejä ovat: 4(4-metyyliheksyylioksi)fenyyli-4-dekyylioksibentsoaatti, 4-heptyylioksifenyyli-4(4-metyyliheksyylioksi)bentsoaatti, 4'-oktyylioksibifenyyli-4(2-metyylibutyylioksi)bentsoaatti, 4-nonyylioksifenyyli-4'-(2-metyylibutyylioksi)bifenyyli-4-karboksylaatti ja metyyli-4'-n-oktyylioksibifenyyli-4-karboksylaatti. Kaupallisesti saatavissa oleviin kiraalisten smektisten C-nestekiteiden seoksiin sisältyvät CS 1000-sarja, jota tarjoaa yhtiö Chisso Corp., Yokohama, Japani; ZLI 4139, saatavissa yhtiöltä EM Industries, Hawthorne, New York; ja lateraalisesti fluorattujen estereiden seokset, jotka on kehittänut yhtiö BDH, Ltd., saatavissa yhtiön EM Industries kautta samoin kuin eutektisten seosten SCE3 - SCE12 SCE-sarja. Yhden komponentin 4'-alkyylioksifenyyli-4-alkyylioksibentsoaatteihin perustuvat kiraaliset smektiset C-materiaalit, W7, W37, W81 ja W82, ovat saatavissa yhtiöltä Displaytech, Inc., Boulder, Colorado.

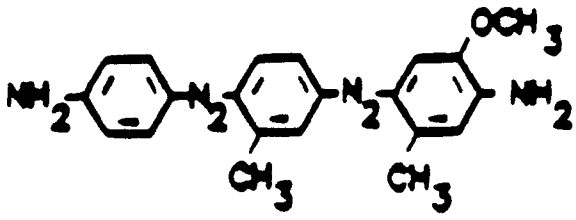
Edullisia ovat nemaattiset nestekideisännät.

Yleensä nestekideosuuksien kytkennällä väriaineisiin joustavien väliketjujen avulla on vähän vaikutusta väriainekromoforin väriin tai intensiteettiin.

Tämän keksinnön nestekidekytketyillä dikromaattisilla väriaineilla on suhteellisen suuret optisen järjestysparametrin arvot S nemaattisissa isännissä. Nestekideosuuksiin kytkettyjen väriaineiden järjestysparametrit ovat yhdenmukaisesti suuremmat kuin muuntamattomien väriaineiden vastaavat parametrit. Nemaattisissa isännissä tämän keksinnön väriaineiden S:n arvot ovat suuremmat kuin noin 0,66, mikä takaa optiset kontrastisuhteet, jotka ovat vähintään 7 : 1. Edullisten väriaineiden S-arvot nemaattisissa isännissä ovat suuremmat kuin noin 0.75 ja edullisimmin noin 0,78 tai enemmän.

Yleensä nestekideosuuksien kytkentä väriaineisiin joustavien väliketjuryhmien avulla johtaa tasaisesti suurempiin järjestysparametreihin. Esimerkiksi diatsodiamiinin

Levy 2



järjestysparametri on 0,56 nemaattisessa ZLI 1982 -isännässä. Dikromaattisen väriaineyhdisteen, jossa väriaineet on kytketty nestekideosuuksiin yhdistävien ryhmien avulla esimerkissä 10, järjestysparametri on 0,68.

Tämän keksinnön väriaineyhdisteet ovat liukoisia edellä mainittuihin nestekiteisiin. Liukoisuus määritetään liuottamalla ylimäärä väriaineyhdistettä isäntäliuottimeen ja määrittämällä suodatetun liuoksen väriainekonsentraatio laimentamalla se kloroformiin ja vertaamalla liuoksen näkyvää spektriä tunnettujen standardien spektriin. Yleensä käyttökelpoisten väriaineiden liukoisuuden nestekideisäntään pitäisi olla suurempi kuin 0,5 painoprosenttia.

Nestekideosuuksien kytkentä väriaineisiin keksinnön mukaisesti väliketjuryhmien avulla voi lisätä väriaineiden liukoisuutta ratkaisevasti. Esimerkiksi väriaineyhdisteiden, joissa väriaineet on kytketty esimerkin 12 nestekideosuuksiin, liukoisuus ZLI 1982:een on 13,9 painoprosenttia. Muissa tapauksissa nestekideosuuksien kytkentä väriainekromoforeihin vähentää liukoisuutta jossakin määrin. Esimerkiksi edellä mainitun diatsodiamiinin liukoisuus nemaattiseen ZLI 1982 -isäntään on 1,37 painoprosenttia. Väriaineyhdisteiden, joissa väriaineet on kytketty esimerkin 10 nestekiteisiin, liukoisuus on 0,64 painoprosenttia. Liukoisuus on vielä riittävän suuri, jotta väriaine on käyttökelpoinen vieras-isäntä-seoksessa.

Vieras-isäntä-seoksissa tämän keksinnön väriaineita voidaan käyttää yhdistelmänä muiden väriaineiden kanssa. Näissä seoksissa käyttökelpoisiin väriaineisiin sisältyvät dikromaattiset atso-, diatso-, triatso-, tetra-atso-, penta-atso-, antrakinoni-, merisyaani-, metiini-, 2-fenyyliatsotiatsoli-, 2-fenyyliatsobentstiatsoli-, 4,4'-bis(aryyliatso)stilbeeni-, perlyyni- ja 4,8-diamino-1,5-naftakinoniväriaineet ja muut väriaineet, joilla on dikromaattiset absorptiokaistat.

Mustat väriainevalmisteet, joissa käytetään tämän keksinnön väriaineita, ovat edullisia vieras-isäntä-näytöissä, koska

musta väri tarjoaa suurimman katselukontrastin. Kuitenkin muut värilliset näytöt, kuten punainen, sininen tai vihreä, voivat olla toivottavia ja niitä voidaan valmistaa säätämällä väriainevalmiste nestekideseokseen.

Vieras-isäntäjärjestelmät, jotka on valmistettu käyttäen tämän keksinnön väriaineita, ovat käyttökelpoisia nestekidenäyttölaitteissa, joilla on tavanomaiset konfiguraatiot (esim. kaksi, kolme substraattirakennetta tai enemmän), ja ne voivat sisältää yhden tai useamman polarointilaitteen, valaistuslaitteita, heijastavia ja transflektiivisiä kerroksia, suuntauskerroksia, elastomeerisia kytkimiä ja kytkentäkaavioita, kuten niitä tavallisesti käytetään alalla. Voidaan käyttää muita tavanomaisia aineita, kuten johtavia ioniaktiivisia vierasatomiaineita, kiraalisia vierasatomiaineita, fotostabilointiaineita ja viskositeetin muuntajia jne.

Nemaattisia valmisteita varten on edullista valmistaa vieras-isäntä-koostumus, jossa on kiraalinen vierasatomiaine. Tällainen valmiste näytön tasossa olevassa tekstuurissa absorboi kaikki valon polarisaatiot, jotka törmäävät näytölle tuottaen suuren kontrastin ja kirkkauden katselukulman ollessa laaja polarointilaitteiden puuttuessa.

Kuvissa 11 - 14 esitetään elektroninen nestekidenäyttö, joka sopii tämän keksinnön vieras-isäntäseokseen. Nestekiteellä on kaksi substraattia, 1 ja 10, jotka ovat esimerkiksi lasia ja joista ainakin toisen täytyy olla läpinäkyvä siten, että se sallii valon läpikulun.

Substraatit 1 ja 10 on liitetty toisiinsa kehältään liimakerroksen 5 avulla, jolloin muodostuu ohut kenno 6, joka täytetään vieras-isäntä-seoksella. Tämä tarkoittaa, että valitut väriaineet sekoitetaan nestekideisäntään taval-

lisesti korkeassa lämpötilassa. Liuokset suodatetaan liukenemattomien aineiden poistamiseksi ja liuosten annetaan täyttää näytön kennot kapillaaritoiminnan avulla.

Jokaisen substraatin sisäpuoli on päällystetty valikoivasti läpinäkyvällä sähköä johtavalla aineella, esimerkiksi tinaoksidilla tai edullisesti indiumtinaoksidilla, siten, että sähköimpulssi voidaan kohdistaa näyttölaitteen sisäosaan. Kuvissa 11, 12 ja 13 sähköä johtava aine substraatin 1 pinnalla on esitetty kahtena komponenttina, eli sähköjohtoina 7 ja symboleja muodostavina malleina 8. Sähköjohdot 7 tuottavat keinon sähkövirran johtamiseksi kuvanmuodostaviin malleihin 8. Kuvanmuodostavat mallit 8 muodostavat yhden elektrodin, joka muodostaa sähköä johtavan, substraatin 10 päällä olevan päällysteen 9 kanssa kaksi elektrodia, jotka sallivat vieras-isäntä-materiaalin 6 ohuen kerroksen poikki kohdistetun jännitteen kääntyä yksittäisille pikseleille. Kuvissa ei esitetä suuntauskerroksia, jotka ovat yleensä ohuita polymeeripäällysteitä, jotka sisältävät polyamideja, polyimideja tai muita tällaisia aineita.

Tämäntyyppisiä nestekidenäyttöjä käytetään usein moduleissa, jotka sisältävät valolaitteita (esim. hehkuvalon tai sähköluminesenssivalon), elektronisia siruja ja heijastimia tai transflektoreita. Heijastimet ja transflektorit voidaan kiinnittää näytön substraattiin.

Tällaiset vieras-isäntä-järjestelmät ovat käyttökelpoisia muissa nestekidelaitteissa, esim. kaikissa optisissa valomodulaattoreissa, pyyhittävän luettavan/kirjoitettavan optisen tiedon varastointiväliaineissa (erasable read/write optical data storage media) jne. Väriaineyhdisteet, joissa väriaine on kytketty nestekideosuuksiin, ovat itse myös käyttökelpoisia tekstiileissä, painamisessa, värisuodatti-

missa, polarointilaitteissa, maaleissa, sähköoptisissa modulaattoreissa jne.

Tämän keksinnön edut ja ominaisuudet tulevat selvemmiksi seuraavista esimerkeistä, joissa kaikki prosenttiosuudet, osat jne esitetään painon mukaan, ellei toisin mainita. Kuvassa 2 esitetään esimerkeissä 1 - 7 valmistetut nestekideosuuteen kytketyt amiinit ja kuvassa 3 esitetään nestekideosuuteen kytketyt dikromaattiset väriaineet, jotka on valmistettu esimerkeissä 8 - 19.

Esimerkeissä esitetyt nestekideaineet ovat ZLI 1982, nemaattinen seos, jossa isotrooppinen transitio 90 °C:ssa (EM Industries, Hawthorne NY); ZLI 2452, nemaattinen seos, jossa isotrooppinen transitio 110 °C:ssa (EM Industries); CS 1018, kiraalinen smektinen C (ferroelektrinen) seos (Chisso Corp., Yokohoma, Japani); ja 4'-hydroksi-4-syanobifenyyli (CTC Organics, Atlanta, GA). Kaikki lähtöaineet hankittiin yhtiöltä Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wisconsin ja niitä käytettiin ilman puhdistusta, ellei toisin mainita.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki kuvaa nestekideosuuteen kytketyn aromaattisen amiinin 1 muodostamista alkyloimalla 2-metoksi-5-metyyliformanilidi 4'-(6-bromiheksyylioksi)-4-syanobifenyylillä, mitä seuraa hydrolyysi.

Seosta, jossa oli 4'-hydroksi-4-syanobifenyyliä (7,8 g, 40 mmol), kaliumkarbonaattia (8,3 g, 60 mmol), 1,6-dibromiheksaania (29,8 g, 120 mmol) ja asetonia (80 ml), kuumennettiin palautusjäähdyttäen 6 tunnin (h) ajan typpi-ilmakehän alla. Asetoni väkevöitiin ja jäännös liuotettiin eetteri-dikloorimetaaniin (4 : 1, 400 ml). Liuos suodatettiin lasikuidun läpi. Suodos pestiin vedellä ja kyllästetyllä

suolaliuoksella, kuivattiin magnesiumsulfaatin päällä ja väkevöitiin. Ylimääräinen 1,6-dibromiheksaani poistetiin Kugelrohr-tislauksen avulla, korkeintaan 75 °C:n lämpötilassa 13,3 Pa:n paineessa. Astiaan jäänyt aine kiteytettiin uudelleen etanolista (100 ml), suodatettiin kuumana ja jäähdytettiin pakastimessa, jolloin saatiin 4'-(6-bromiheksyylioksi)-4-syanobifenyylin kiteitä (9,6 g, 67 %): sulamispiste ("sp") 65,5 - 66 °C, nemaattinen mesofaasi 63 °C:n lämpötilassa jäähdytettäessä; NMR ($CDCl_3$) 7,55 (s, 4H), 7,49 (d, 2H), 6,82 (d, 2H), 3,91 (t, 2H), 2,0 - 1,3 (m, 8H); IR (CH_2Cl_2) 2222, 1602 cm^{-1}.

Liuosta, jossa oli etikkahapon anhydridiä (40,8 ml) ja 98 %:sta muurahaishappoa (17,2 ml), kuumennettiin 50 - 60 °C:n lämpötilassa 2 tunnin ajan öljyhauteessa. Seos jäähdytettiin jäässä ja siihen lisättiin 2-metoksi-5-metyylianiliinin liuos (27,4 g, 0,2 moolia) dikloorimetaanissa (100 ml) hitaana virtana. Seos lämmitettiin huoneenlämpötilaan ja sitä sekoitettiin kahden tunnin ajan. Seos laimennettiin eetterillä (400 ml) ja pestiin ylimäärin kyllästetyllä natriumkarbonaattiliuoksella. Eetterifaasi pestiin kylläs-tetyllä suolaliuoksella, kuivattiin ($MgSO_4$) ja väkevöitiin kiinteäksi aineeksi. Kiinteä aine kiteytettiin uudelleen etyyliasetaatti-heksaanista (1 : 2, 375 ml), jolloin saatiin 2-metoksi-5-metyyliformanilidi (24,9 g, 73 %): sulamispiste 85 - 87 °C; ^1H NMR ($CDCl_3$) 8,6 ja 8,2 (d d:stä, 2H), 7,75 (bs, 1H), 7,0 - 6,6 (m, 2H), 3,8 (s, 3H), 2,26 (s, 3H); IR (CH_2Cl_2) 3280, 1665, 1595 cm^{-1}.

Kaliumhydridin öljydispersio (0,68 g, 35 paino-%:a, 0,24 g KH, 6 mmol) punnittiin uunikuivattuun 100 ml:n pulloon ja pestiin kahdesti 3 ml:n annoksella heksaania. Lisättiin kuivaa dimetyyliformamidia (2 ml), sitten lisättiin 2-metoksi-5-metyyliformanilidin liuos (0,99 g, 6 mmol) dimetyyliformamidissa (4 ml). Muodostui osittain liukenema-

ton kaliumsuola, joten lisättiin ylimääräinen annos DMF:a (8 ml), ja saatua seosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa 0,5 tunnin ajan ja sitten kuumennettiin 60 °C:n lämpötilassa 0,5 tunnin ajan. Edellä mainitun bromidin liuos (1,79 g, 5 mmol) DMF:ssa (4 ml) lisättiin kerralla huoneenlämpötilassa ja seosta sekoitettiin 1,75 tunnin ajan huoneenlämpötilassa. Sitten seos laimennettiin vedellä (100 ml) ja 2 M HCl:lla (3 ml) ja saatua seosta uutettiin eetteridikloorimetaanilla (4 : 1, 200 ml). Raaka tuote hydrolysoitiin laimentamalla se etanolilla (15 ml) ja 2,5 N HCl:lla (15 ml) ja sitten sitä kuumennettiin palautusjäähdyttäen 18 tunnin ajan. Seos väkevöitiin etanolin poistamiseksi ja jäännös tehtiin emäksiseksi kyllästetyllä natriumkarbonaattiliuoksella ja saatua seosta uutettiin eetteridikloorimetaanilla (4 : 1, 200 ml). Uutteet pestiin vedellä ja kyllästetyllä suolaliuoksella, kuivattiin ($MgSO_4$) ja väkevöitiin beigenväriseksi kiinteäksi aineeksi (2,0 g). Uudelleenkiteyttäminen etyyliasetaatti-heksaanista (1 : 2, 50 ml) tuotti aniliinin 1 (1,40 g, 67 %): sulamispiste 80 - 83 °C; ^1H NMR ($CDCl_3$) 7,58 (s, 4H), 7,3 (d, 2H), 6,85 (d, 2H), 6,43 (m, 3H), 3,93 (t, 2H), 3,76 (s, 3H), 3,70 (bs, 1H), 3,08 (t, 2H), 2,24 (s, 3H), 1,9 - 1,35 (m, 8H); IR (KBr) 3500 - 3400, 2225, 1601, 1581, 1522 cm^{-1}.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki kuvaa nestekideosuuteen kytketyn aniliinin 2 muodostamista alkyloimalla 2-metoksi-5-metyyliformanilidi 4'-(4-bromibutyylioksi)-4-syanobifenyylillä ja sitten hydrolysoimalla.

Liuosta, jossa oli 4'-hydroksi-4-syanobifenyyliä (11,7 g, 60 mmol), käsiteltiin 1,4-dibromibutaanilla (38,9 g, 0,18 mol, 216), kuten esimerkissä 1 on selostettu. Tuotteen uudelleenkiteyttäminen etanolista tuotti 4'-(4-bromibutyylioksi)-4-syanobifenyylin (6,15 g, 31 %): sulamispiste

62,5 - 64 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 7,52 (s, 4H), 7,41 ja 6,83 (2d, 4H), 3,95 (t, 2H), 3,42 (t, 2H), 1,97 (m, 4H); IR (KBr) 2225, 1605, 1581 cm^{-1}.

Kun 2-metoksi-5-metyyliformanilidi (4,95 g, 30 mmol) käsiteltiin kaliumhydridillä ja edellä mainitulla bromidilla, kuten on selostettu aniliinin 1 valmistuksen yhteydessä, saatiin kiinteä aine, joka kiteytettiin uudelleen etyyliasetaatti-heksaanista (1 : 2), jolloin saatiin aniliini 2 (5,8 g, 60 %): sulamispiste 95 - 96,5 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 7,52 (s, 4H), 7,48 (d, 2H), 6,83 (d, 2H), 3,72 (s, 3H), 3,14 (m, 2H), 2,2 (s, 3H), 1,90 (m, 4H); IR (KBr) 3375, 2223, 1602, 1580, 1521 cm^{-1}.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki kuvaa nestekideosuuteen kytketyn aniliinin 3 muodostamista.

Kaliumhydridin öljydispersiota (6,8 g, 35 paino-%, 2,4 g KH, 60 mmol) punnittiin uunikuivattuun 250 ml:an kolmikaulaiseeen pulloon ja pestiin kahdesti 30 ml:n annoksilla heksaania. Heksaanipesunesteet kaadettiin pois ja lisättiin kuivaa dimetyyliformamidia (60 ml) ja sitten kiinteätä asetanilidia (8,1 g, 60 mmol) annoksittain 5 minuutin kuluessa. Kun saatu seos oli ollut 15 minuuttia huoneenlämpötilassa, muodostui punaruskea liuos. Lisättiin esimerkin 1 bromidi (17,9 g, 50 mmol) dimetyyliformamidissa (40 ml) nopeana virtana ja seosta sekoitettiin 0,5 tunnin ajan huoneenlämpötilassa. Sitten seos laimennettiin vedellä (500 ml) ja 5 N suolahapolla (10 ml), saatua seosta uutettiin eetteri-dikloorimetaanilla (4 : 1, 300 ml) ja uutteet kuivattiin natriumsulfaatin päällä. Uutteet väkevöitiin öljyksi (24,7 g) ja kiteytettiin uudelleen etanolista (200 ml), jolloin saatiin beigenvärinen kiteinen amidi (16,2 g, 79 paino-%, sulamispiste 88,5 - 90 °C). Seuraavaksi

asetanilidi-välituotetta (12,36 g, 30 mmol, 412), 3 N suolahappoa (72 ml) ja etanolia (72 ml) kuumennettiin palautusjäähdyttäen öljyhauteessa 70 tunnin ajan. Kun seos oli jäähdytetty huoneenlämpötilaan, muodostui valkoinen kiinteä aine. Kiinteä aine liuotettiin dikloorimetaaniin (300 ml) ja pestiin kyllästetyllä natriumkarbonaatilla ja vedellä. Uute kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin kiinteäksi aineeksi (10,5 g). Kiinteä aine kiteytettiin uudelleen etyyliasetaatti-heksaanista (1 : 1), jolloin saatiin aniliini 3 (8,4 g, 76 %): sulamispiste 113 - 117 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 7,54 (s, 4H), 7,38 ja 6,86 (2d, 4H), 7,02 ja 6,55 (2m, 5H), 3,91 (t, 2H), 3,18 (s, 1H), 3,02 (t, 2H), 1,9 - 1,3 (m, 8H); IR (CH_2Cl_2) 3400, 2222, 1604 cm^{-1}.

Esimerkki 4

Tämä esimerkki kuvaa nestekideosuuteen kytketyn aniliinin 4 muodostamista.

Natriumboorihydridi (1,35 g, 35 mmol) suspendoitiin aniliinin (3,70 g, 10 mmol) liuokseen tetrahydrofuraanissa (40 ml), ja saatu suspensio lisättiin pastöroidun pipetin avulla 1 ml:n annoksina liuokseen, joka sisälsi 3 M rikkihappoa (4,0 ml), 37 % formaldehydiä (2,3 ml, 30 mmol) ja tetrahydrofuraania (5 ml) 125 ml:n erlenmeyerpullossa, ja saatu seos jäähdytettiin 0 °C:n lämpötilaan jäisessä metanolikylvyssä. Lisäystä säädeltiin lämpötilan pitämiseksi 10 °C:n alapuolella. Kun lisäys oli saatu päätökseen (5 min), seosta sekoitettiin 15 minuutin ajan samalla lämmittäen se huoneenlämpötilaan. Seos tehtiin emäksiseksi 25 %:sella natriumhydroksidiliuoksella, saatu seos laimennettiin vedellä, kuivattiin kaliumkarbonaatilla ja väkevöitiin öljyksi (5,2 g). Flash-kromatografia heksaani-etaanilla (5 : 1) tuotti valkoisen kiinteän aineen (2,65 g, 57 %): sulamispiste 65 - 67 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 7,6 - 6,5 (m, 13H),

3,92 (t, 2H), 3,28 (t, 2H), 2,88 (s, 3H), 1,9 - 1,3 (m, 8H); IR (CH_2Cl_2) 2240, 1615 cm^{-1}.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki kuvaa kytketyn 2,3-dihydroperimidiinin 5 muodostamista hapettamalla 4'-(6-hydroksiheksyylioksi)-4-syanobifenyyli 4'-(6-formyylipentyylioksi)-4-syanobifenyyliksi, kondensoimalla aldehydi 1,8-diaminonaftaleenilla ja metyloimalla pelkistävästi.

Huoneenlämpötilassa pestiin kaliumhydridi (2,5 g, 35 paino-%:nen öljydispersio, 0,88 g KH, 22 mmol) kahdesti heksaanilla ja suspendoitiin dimetyyliformamidiin (30 ml), sitten suspensioon lisättiin t-butyylialkoholia (2,1 ml, 1,63 g, 22 mmol). 4'-hydroksi-4-syanobifenyyli (3,9 g, 20 mmol) lisättiin kiinteänä aineena kerralla, jolloin saatiin syvänkeltainen liuos. Seosta sekoitettiin 5 minuutin ajan huoneenlämpötilassa ja siihen lisättiin 6-bromiheksanolin tetrahydropuraania (5,8 g, 22 mmol) kerralla reaktion ollessa lievästi eksoterminen. Kahden tunnin kuluttua lisättiin taas bromidia (1,0 g) ja reaktioseosta sekoitettiin yhden tunnin ajan. Seos laimennettiin vedellä, tehtiin happamaksi 5 N suolahapolla ja saatua seosta uutettiin eetteri-dikloorimetaanilla (4 : 1). Liukenematon valkoinen kiinteä aine oli poistettava suodattamalla lasikuidun läpi, jotta faasit saatiin hyvin erottumaan. Uutteet pestiin vedellä, kuivattiin ($MgSO_4$) ja väkevöitiin kiinteäksi aineeksi (7,7 g). Kiinteätä ainetta sekoitettiin tetrahydrofuraanin ja 2,5 N suolahapon (4 : 1, 50 ml) kanssa yön yli huoneenlämpötilassa ja sitten seosta kuumennettiin palautusjäähdyttäen 2,0 tunnin ajan. Etanoli poistettiin ja vesipitoista faasia uutettiin eetteri-dikloorimetaanilla (4 : 1). Uutteet pestiin vedellä, kuivattiin ($MgSO_4$) ja väkevöitiin kiinteäksi aineeksi, joka kiteytettiin uudelleen etanoli-eetteristä, jolloin saatiin 4'-(6-hydroksihek-

syylioksi)-4-syanobifenyyli: (3,25 g, 55 %): sulamispiste 87 - 89 °C, nemaattinen faasi 89 - 106 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 7,63 (s, 4H), 7,46 ja 6,90 (2d, 4H), 3,97 (t, 2H), 3,62 (t, 2H), 1,9 - 1,3 (m, 8H); IR (KBr) 3300, 2225, 1601, 1580, 1525 cm^{-1}.

Liuokseen, jossa oli dimetyylisulfoksidia (0,71 ml, 10 mmol) dikloorimetaanissa (kuivattu 4 A -seuloilla, 5 ml), lisättiin trifluorietikkahapon anhydridiä (1,13 ml, 8 mmol, 1,68 g) 10 minuutin kuluessa -65 °C:n lämpötilassa (asetonin ja kuivan jään muodostama haude). Kun seosta oli sekoitettu 0,5 tunnin ajan -65 °C:n lämpötilassa, siihen lisättiin edellä mainittu alkoholi (1,47 g, 5 mmol) dikloorimetaanissa (10 ml) 10 minuutin kuluessa -65 °C:n lämpötilassa. Kun seosta oli sekoitettu 0,5 tunnin ajan, siihen lisättiin trietyyliamiinia (2 ml) -65 °C:n lämpötilassa ja seoksen annettiin lämmetä huoneenlämpötilaan 2 tunnin kuluessa. Seos laimennettiin dikloorimetaanilla, pestiin 0,5 N HCl:llä ja sitten vedellä, kuivattiin ($MgSO_4$) ja väkevöitiin öljyksi (1,70 g). Flash-kromatografia heksaanilla-THF:llä (8 : 1) tuotti vastaavaa trifluoriasetaattia ja alkoholin metyylitiometyylieetteriä (0,6 g) sivutuotteina suhteessa 72 : 28 (^{1}H NMR:n mukaan) ja 4'-(formyylipentyylioksi)-4-syanobifenyyliä (0,60 g, 42 %), sulamispiste 75 - 77 °C, nemaattinen mesofaasi ilmeni jäähdyttämisen aikana 74 °C:n lämpötilassa; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 9,7 (s, 1H), 7,6 (s, 4H), 7,42 ja 6,9 (2d, 4H), 3,97 (t, 2H), 2,47 (t, 2H), 1,9 - 1,4 (m, 6H); IR ($CHCl_3$) 2220, 1717, 1600, 1575 cm^{-1}.

Edellä mainitun aldehydin liuosta (1,17 g, 4 mmol), tislattua 1,8-diamininaftaleenia (0,63 g, 4 mmol), p-tolueenisulfonihappoa (10 mg) ja tetrahydrofuraania (6 ml) sekoitettiin 0,5 tunnin ajan huoneenlämpötilassa. Seos tehtiin emäksiseksi 1 ml:llä kyllästettyä natriumkarbonaattia,

laimennettiin THF-eetterillä (1 : 1) ja pestiin vedellä. Uute väkevöitiin ja jäljelle jäänyt kiinteä aine kiteytettiin uudelleen THF-eetteristä (1 : 1, 30 ml), jolloin saatiin 2,3-dihydroperimidiini (1,50 g, 87 %): sulamispiste 165 - 167 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 7,59 (s, 4H), 7,45 ja 6,9 (2d, 4H), 7,1 (m, 4H), 6,4 (d, 2H), 4,7 (bs, 2H), 4,45 (t, 1H), 4,0 (t, 2H), 2,0 - 1,5 (m, 8H); IR 3385, 3360, 2225, 1601 cm^{-1}.

Natriumboorihydridi (0,91 g, 24 mmol) suspendoitiin edellä mainitun 2,3-dihydroperimidiinin (1,40 g, 3,24 mmol) liuokseen THF:ssa (15 ml), ja saatu suspensio lisättiin pastöroidulla pipetillä 1 ml:n annoksina liuokseen, jossa oli 3 M rikkihappoa (4,8 ml), 37 %:sta formaldehydiä (2,8 ml) ja tetrahydrofuraania (15 ml) 125 ml:n erlenmeyerpullossa, ja joka oli jäähdytetty 0 °C:n lämpötilaan metanoli-jäähauteessa. Tämä lisäys toteutettiin 8 minuutin kuluessa siten, että voitiin valvoa, että lämpötila pysyi 10 °C:n alapuolella. Seosta sekoitettiin edelleen 7 minuuttia, reaktio tukahdutettiin 25 %:sella natriumhydroksidilla (10 ml) ja vedellä (40 ml) ja seosta uutettiin eetteridikloorimetaanilla (4 : 1). Uutteet pestiin vedellä ja kyllästetyllä suolaliuoksella, kuivattiin kaliumkarbonaatilla ja väkevöitiin kiinteäksi aineeksi (1,70 g). Uudelleenkiteyttäminen THF-eetteristä (1 : 1, 15 ml) tuotti 2,3-dihydroperimidiinin 5 (1,36 g, 91 %): sulamispiste 89 - 93 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 7,58 (s, 4H), 7,5 - 6,7 (m, 8H), 6,32 (d, 2H), 4,25 (t, 1H), 3,75 (t, 2H), 3,0 (s, 6H), 1,8 - 1,2 (m, 8H); IR (KBr) 2230, 1595 cm^{-1}.

Esimerkki 6

Tämä esimerkki kuvaa nestekiteeseen kytketyn 2,3-dihydroperimidiinin 6 muodostamista hapettamalla 4'-(5-hydroksipentyylioksi)-4-syanobifenyyli 4'-(4-formyylibutyylioksi)-4-syanobifenyyliksi ja kondensoimalla aldehydi N,N'-dimetyy-

li-1,8-diaminonaftaleenilla.

Ensin valmistettiin 4'-(5-bromipentoksi)-4-syanobifenyyli seuraavasti. 4'-hydroksi-4-syanobifenyylin (3,84 g, 20 mmol) liuosta käsiteltiin 1,5-dibromipentaanilla (9,2 g, 40 mmol), kuten esimerkin 1 bromidin yhteydessä on selostettu. Tuotteen kiteyttäminen uudelleen etanolista tuotti bromidin (4,3 g, 62 %): sulamispiste 76 - 78 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 7,52 (s, 4H), 7,41 ja 6,83 (2d, 4H), 3,95 (t, 2H), 3,40 (t, 2H), 2,0 - 1,5 (m, 6H); IR (KBr) 2225, 1605, 1580 cm^{-1}.

Edellä valmistetun bromidin (4,36 g, 13 mmol) liuosta, kaliumasetaattia (2,6 g, 26 mmol) ja dimetyyliformamidia (40 ml) sekoitettiin 60 - 65 °C:n lämpötilassa 4 tunnin ajan. Liuos laimennettiin vedellä (200 ml) ja sitä uutettiin eetteri-dikloorimetaanilla, 4 : 1 (200 ml). Uute pestiin kyllästetyllä suolaliuoksella, kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin kiinteäksi aineeksi. Kiinteä aine kiteytettiin uudelleen etanolista, jolloin saatiin 3,0 g (sulamispiste 82 °C) vastaavaa asetaattia. Asetaattia (5,06 g, 18 mmol) hydrolysoitiin tetrahydrofuraani-etanolissa, 2 : 1, (30 ml) 5 M kaliumhydroksidilla (5 ml) 1,5 tunnin ajan huoneenlämpötilassa. Raaka alkoholi kiteytettiin uudelleen etanolista, jolloin saatiin 3,0 g 4'-(5-hydroksipentyylioksi)-4-syanobifenyyliä: sulamispiste 58 - 115 °C (nemaattinen mesofaasi).

Edellä valmistettu alkoholi hapetettiin, kuten esimerkissä 5 on kuvattu. Kromatografia käyttäen piihappogeeliä ja heksaani-tetrahydrofuraania (5 : 1) tuotti vastaavan aldehydin öljynä. Aldehydi kondensoitiin N,N-dimetyyli-1,8-diaminonaftaleenilla (esimerkki 20), kuten esimerkissä 5 on kuvattu, jolloin saatiin 2,3-dihydroperimidiini 6: mp 166 - 167 °C; NMR 7,6 - 6,6 (m, 12H), 6,3 (d, 2H), 4,25

(t, 1H), 3,82 (t, 2H), 3,02 (s, 6H), 1,7 - 1,4 (m, 6H).

Esimerkki 7

Tämä esimerkki kuvaa kytketyn 2,3-dihydroperimidiinin 7 valmistamista muodostamalla 4-(heksyylioksi)-4'-(6-bromiheksyylioksi)-bifenyyli, muuttamalla bromidi aldehydiksi ja kondensoimalla aldehydi N,N'-dimetyyli-1,8-diaminonaftaleenilla.

Liuosta, jossa oli 4'-(heksyylioksi)bifenolia (8,10 g, 30 mmol), kaliumkarbonaattia (8,30 g, 60 mmol), 1,6-dibromiheksaania (22,0 g, 90 mmol) ja asetonia (80 ml), kuumennettiin palautusjäähdyttäen 24 tunnin ajan. Puolet asetonista poistettiin tislaamalla ja seos kaadettiin tetrahydrofuraanin ja eetterin seokseen, 1 : 1, (600 ml) ja pestiin vedellä. Liuos kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin kiinteäksi aineeksi. Kiinteä aine kiteytettiin uudelleen tetrahydrofuraani-eetteristä, jolloin saatiin 4'-(heksyylioksi)-4-(6-bromiheksyylioksi)bifenyyli (5,0 g, 38 %): sulamispiste 103 - 105 °C; NMR 7,4 (d, 4H), 6,85 (d, 4H), 3,92 (t, 4H), 3,4 (t, 2H), 2,0 - 1,2 (m, 16H), 0,9 (t, 3H).

Edellä mainittua bromidia (4,33 g, 10 mmol) kuumennettiin dimetyyliformamidin (20 ml) ja kaliumasetaatin (2,0 g, 20 mmol) kanssa 3 tunnin ajan 60 - 70 °C:n lämpötilassa. Seos laimennettiin vedellä (100 ml) ja suodatettiin ja kiinteä aine kuivattiin, jolloin saatiin vastaava asetaatti (3,6 g, 87 %): sulamispiste 91 - 93 °C. Asetaattia (3,30 g, 8 mmol) kuumennettiin metanolin (20 ml) ja kaliumhydroksidin (0,70 g, 10 mol) kanssa 40 minuutin ajan, se jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja suodatettiin, jolloin saatiin alkoholi (2,7 g, 91 %): sulamispiste 137 - 139 °C; NMR 7,4 (d, 4H), 6,88 (d, 4H), 4,18 (t, 1H), 3,95 (t, 4H), 3,40 (m, 2H), 1,9 - 1,2 (m, 16H), 0,9 (m, 3H).

Edellä mainittua alkoholia (2,70 g, 7 mmol) käsiteltiin pyridiumkloorikromaatilla (2,15 g, 10 mmol) dikloorimetaanissa (30 ml) 1,5 tunnin ajan huoneenlämpötilassa. Seos laimennettiin eetterillä (150 ml) ja pinnalle noussut neste dekantoitiin pois. Pinnalle noussut neste väkevöitiin ja jäännös liuotettiin etyyliasetaattiin ja juoksutettiin 3 tuumaisen piihappopylvään läpi käyttäen samaa liuotinta. Tulokseksi saatu kiinteä aine kiteytettiin uudelleen heksaani-etyyliasetaatista, jolloin saatiin vastaava alkehydi (1,60 g, 62 %): sulamispiste 119 - 125 °C; NMR 9,78 (s, 1H), 7,4 (d, 4H), 6,9 (d, 4H), 3,95 (t, 4H), 2,37 (t, 2H), 1,8 - 1,2 (m, 14H), 0,85 (t, 3H).

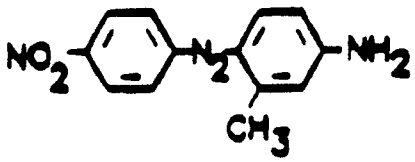
Edellä mainittua alkehydiä (1,47 g, 4 mmol) käsiteltiin N,N'-dimetyyli-1,8-diaminonaftaleenilla (4,2 mmol) ja paratolueenisulfonihapolla (5 mg) tetrahydrofuraanissa (15 ml) 20 minuutin ajan huoneenlämpötilassa. Liuos laimennettiin eetterillä, pestiin laimealla natriumkarbonaatilla ja väkevöitiin. Jäännös kiteytettiin uudelleen heksaani-etyyliasetaatista, jolloin saatiin 2,3-dihydroperimidiini 7 (1,22 g, 59 %): sulamispiste 89 - 90 °C; NMR 7,5 - 6,75 (m, 12H), 6,34 (d, 2H), 4,24 (t, 1H), 3,9 (2t, 4H), 3,02 (s, 6H), 1,8 - 1,2 (m, 16H), 0,85 (t, 3H).

Esimerkki 8

Tämä esimerkki kuvaa diatsoväriaineyhdisteiden valmistusta, jolloin väriaineet kytketään nestekideosuuksiin 8.

Monoatsonitroamiini

Levy 1



valmistetaan ensin seuraavasti. 4-nitroaniliini (16,5 g, 0,12 mol) liuotettiin 10 N suolahappoon (40 ml) 75 °C:n lämpötilassa. Liuos laimennettiin vedellä (40 ml), kaadettiin 100 g:lle jäätä ja jäähdytettiin 0 °C:n lämpötilaan. Natriumnitriittiliuos (64,0 ml, 2 M) lisättiin 5 minuutin kuluessa. Liuos muuttui melkein kirkkaaksi 30 minuutissa. Lisättiin urea (1,0 g) ja sekoittamista jatkettiin 0 °C:n lämpötilassa 20 minuutin ajan. Erillisessä dekantterilasissa sekoitettiin tislattu m-toluidiini (17,1 g, 0,16 mol) 5 N suolahappoon (40 ml) 5 minuutin kuluessa huoneenlämpötilassa ja seos jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan. Diatsoniumsuolaliuos lisättiin kerralla m-toluidiinihydrokloridisuspensioon 0 - 5 °C:n lämpötilassa. Seos muodostui heti paksuksi punaiseksi tahnaksi. Reaktion annettiin edetä 2 tunnin ajan 5 °C:n lämpötilassa. Seos tehtiin emäksiseksi kaatamalla se kyllästettyyn kaliumkarbonaattiin ja tulokseksi saatu kiinteä aine pestiin kahdesti lämpimällä vedellä. Kiinteän aineen kiteyttäminen uudelleen kahdesti tetrahydrofuraanista (90 ml) ja etanolista (200 ml) tuotti

monoatsonitroamiinin punaisina neulasina (8,52 g, 28 %): sulamispiste 152 °C: ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 2,67 (s, 3H), 4,15 (bs, 2H), 6,5 (s ja d, 2H), 7,65 (d, 1H), 7,85 ja 8,22 (sd, 4H); IR (KBr) 3430, 3340, 3220, 1645, 1602, 1520 cm^{-1}.

Nitroamiini (0,51 g, 2 mmol) sekoitettiin 5 N HCl:n (1,4 ml) ja veden (3,6 ml) kanssa hienoksi tahnaksi 15 ml:n dekantterilasissa. Lisättiin natriumnitriittiliuos (1,10 ml, 2 M, 2,2 mmol) 3 minuutin kuluessa huoneenlämpötilassa, seosta sekoitettiin 5 minuutin ajan lasisauvalla ja sitten se jäähdytettiin 0 °C:n lämpötilaan. Toisessa dekantterilasissa kuumennettiin esimerkin 1 kytkettyä amiinia 1 (1,16 g, 2,8 mmol), etikkahappoa (8 ml) ja natriumasetaattia (0,5 g) niiden liuottamiseksi ja saatu liuos jäähdytettiin 0 °C:n lämpötilaan. Etikkahappoliuokseen lisättiin diatsoniumliuos kerralla ja saatua seosta huuhdottiin 2 ml:lla vettä. Seosta sekoitettiin silloin tällöin 0 - 5 °C:n lämpötilassa 1,5 tunnin aikana ja se tehtiin emäksiseksi kyllästetyllä natriumkarbonaattiliuoksella. Tulokseksi saatu kiinteä aine pestiin kahdesti kuumalla vedellä, jolloin saatiin musta kiinteä aine, jota käsiteltiin THF-etanolilla (1 : 1), jolloin saatiin väriaine 8 (1,0 g, 73,5 %), jonka sulamispiste on 200 °C.

Esimerkki 9

Tämä esimerkki kuvaa kytketyn dikromaattisen väriaineen 9 muodostamista.

Esimerkin 8 nitroamiini kytkettiin amiiniin 2 (esimerkki 2), kuten esimerkissä 8 on selostettu, jolloin saatiin kytketty dikromaattinen väriaine 9 (1,05 g, 80 %): sulamispiste 204 °C; lambda max ($CHCl_3$) = 532 nm, molekulaarinen ekstinktiokerroin ("e") = 35,248; liukoisuus nemaattiseen ZLI 1982 -isäntään = 0,15 painoprosenttia.

Esimerkki 10

Tämä esimerkki kuvaa nestekiteeseen kytketyn diatsodiamiinin 10 muodostumista.

Liuokseen, jossa oli kytketty dikromaattinen väriaine 8 (valmistettu esimerkissä 8) (0,85 g, 1,25 mmol), etanolia (12 ml) ja THF:a (6 ml), lisättiin liuos, jossa oli natriumvetysulfidia (0,56 g, 10 mmol) vedessä (2 ml), 65 - 70 °C:n lämpötilassa. Seosta sekoitettiin 1 tunnin ajan 65 - 70 °C:n lämpötilassa. THF haihdutettiin ja jäljelle jäänyt liuos kaadettiin veteen. Kiinteä aine kerättiin talteen ja kiteytettiin uudelleen THF-etanolista (1 : 2), jolloin saatiin diatsodiamiini 10 (0,60 g, 74 %): sulamispiste 180 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$-d6 DMSO, 2 : 1) 7,6 (m, 11H), 7,23 (s, 1H), 6,62 (2d, 4H), 6,37 (s, 1H), 5,73 ja 5,40 (2 bs,2H), 3,97 (t, 2H), 3,82 (s, 3H), 3,20 (bt, 2H), 2,68 ja 2,62 (2s, 6H), 1,9 - 1,5 (m, 8H); NMR osoitti myös 1,5 ekvivalenttia THF:a, jota ei voitu poistaa kuivaamalla näytettä 60 °C:n lämpötilassa (13,3 Pa) 16 tunnin ajan; liukoisuus ZLI 1982:een = 0,64 paino-%; lambda max ($CHCl_3$) = 4,95 nm, e = 40,193; järjestysparametri (0,48 paino-% ZLI 1982:een) = 0,68.

Esimerkki 11

Tämä esimerkki kuvaa kytketyn diatsodiamiinin 11 muodostamista.

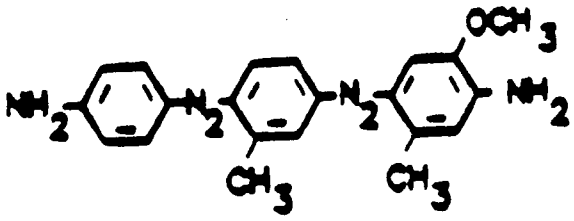
Kun väriaineita, joissa väriaineet on kytketty nestekideosuuksiin 9, kuten väriaineen 10 synteesin yhteydessä on selostettu, käsiteltiin, saatiin väriaine 11 (0,60 g, 74 %): sulamispiste 202 °C; liukoisuus ZLI 1982:een = 0,38 paino-%; lambda max ($CHCl_3$) = 495 nm, e = 40,556.

Esimerkki 12

Tämä esimerkki kuvaa bis-kytketyn tetra-atsoväriaineen 12 muodostamista.

Diatsodiamiini

Levy 2



valmistettiin ensin kytkemällä esimerkin 8 monoatsonitroamiini 2-metoksi-5-metyylianiliiniin ja pelkistämällä diatsonitroamiini diatsodiamiiniksi natriumvetysulfidin avulla. Siten esimerkin 8 monoatsonitroamiinia (7,68 g, 30 mmol) käsiteltiin 5 N suolahapolla (21 ml) hienojakoisen tahnan muodostamiseksi. Seos laimennettiin vedellä (54 ml), saatua seosta sekoitettiin 5 minuutin ajan ja siihen lisättiin 2 M natriumnitriittiliuosta (16,5 ml, 33 mmol) 5 minuutin kuluessa huoneenlämpötilassa. Seosta sekoitettiin 5 minuutin ajan huoneenlämpötilassa ja se jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan. Erillisessa dekantterilasissa sekoitettiin 2-metoksi-5-metyylianiliini (5,7 g, 42 mmol) ja natriumasetaatti (7,5 g, 92 mmol) jääetikkahappoon (51 ml) ja veteen (9 ml) huoneenlämpötilassa ja seos jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan. Lisättiin diatsoniumliuos, saatua seosta sekoitettiin 0 - 5 °C:n lämpötilassa 1 tunnin ajan ja se tehtiin emäksiseksi kyllästetyllä kaliumkarbonaattiliuoksella. Tulokseksi saatu kiinteä aine pestiin lämpimällä vedellä ja kiteytettiin uudelleen tetrahydrofu-

raani-etanolista (1 : 2, 180 ml), jolloin saatiin vihreitä diatsonitroamiinikiteitä (8,66 g, 71 %): sulamispiste 190 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$-d6 DMSO) 2,58 (s, 3H), 2,78 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 4,36 (s, 2H), 6,5 (s, 1H), 7,2 (s, 1H), 7,65 (m, 3H), 7,88 ja 8,3 (2d, 4H); IR (KBr) 3470, 3360, 1619, 1518, 1503 cm^{-1}.

Diatsonitroamiini (1,62 g, 4 mmol) lisättiin absoluuttiseen etanoliin (50 ml) ja seos kuumennettiin 65 °C:n lämpötilaan typpi-ilmakehän alla öljyhauteessa. Lisättiin natriumvetysulfidin (0,67 g, 12 mmol) liuos vedessä (4 ml) ja seosta kuumennettiin 20 minuutin ajan 65 - 70 °C:n lämpötilassa. Lisättiin taas natriumvetysulfidia (0,34 g, 6 mmol) vedessä (2 ml) ja 10 ml etanolia ja kuumentamista jatkettiin 10 minuutin ajan. Liuotin poistettiin alennetussa paineessa ja jäännöstä käsiteltiin lämpimällä vedellä (250 ml) höyryhauteella 10 minuutin ajan. Tulokseksi saatu kiinteä aine kerättiin talteen ja kiteytettiin uudelleen tetrahydrofuraani-etanolista (1 : 4, 25 ml), jolloin saatiin edellä kuvattu diatsodiamiini (1,15 g, 77 %): sulamispiste 196 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$ ja d6 DMSO, 2 : 1) 2,56 (s, 3H), 2,67 (s, 3H), 3,82 (s, 3H), 5,15 (bs, 2H), 5,42 (bs, 2H), 6,6 (m, 3H), 7,22 (s, 1H), 7,7 (m, 5H); IR (KBr) 3480, 3320, 1620, 1601, 1505 cm^{-1}.

Edellä mainitun diatsodiamiinin (0,75 g, 2 mmol, 374) suspensioon 5 N HCl:ssa (2,8 ml) ja vedessä (3,6 ml) lisättiin 2 M natriumnitriittiliuos (2,2 ml, 4,4 mmol) 3 minuutin kuluessa sekoittaen huoneenlämpötilassa. Seosta sekoitettiin 5 minuuttia huoneenlämpötilassa ja se jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan. Toisessa dekantterilasissa sekoitettiin kytketty aniliini 4 (1,85 g, 4,8 mmol, esimerkki 4), natriumasetaatti (1,0 g) ja etikkahappo (16 ml) ja seos jäähdytettiin 0 °C:n lämpötilaan. Diatsoniumliuos lisättiin etikkahappoliuokseen kerralla 0 - 5 °C:n

lämpötilassa. Seos asettui paksuksi suspensioksi muutaminen minuuttien kuluessa. Seosta sekoitettiin satunnaisesti 0,5 tunnin aikana 0 - 5 °C:n lämpötilassa ja sitten se lämmitettiin huoneenlämpötilaan 0,5 tunnin kuluessa. Seos tehtiin emäksiseksi väkevöidyn natriumkarbonaatin avulla, suodatettiin ja kiinteä aine pestiin vedellä. Kiinteä aine kiteytettiin uudelleen kahdesti THF-etanolista (2 : 1), jolloin saatiin väriaine 12 (0,35 g, 15 %): sulamispiste 121 °C; liukoisuus nemaattiseen ZLI 1982 -isäntään = 13,92 paino-%; lambda max ($CHCl_3$) = 529 nm, e = 69,937; järjestysparametri ZLI 1982:een 1,18 paino-%:a = 0,75.

Esimerkki 13

Tämä esimerkki kuvaa bis-väriaineyhdisteiden muodostamista, jolloin väriaineet kytketään nestekideosuuksiin 13.

Suspensioon, jossa oli esimerkin 12 diatsodiamiinia (0,375 g, 1 mmol) 5 N HCl:ssa (1,4 ml) ja vedessä (1,8 ml), lisättiin 2 M natriumnitriittiä (1,1 ml, 2,2 ml) 2,5 minuutin kuluessa huoneenlämpötilassa. Seosta sekoitettiin 1,5 minuutin ajan huoneenlämpötilassa ja se jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan. Toisessa dekantterilasissa sekoitettiin kytketty 2,3-dihydroperimidiini 5 (1,20 g, 2,6 mmol, esimerkki 5), natriumasetaatti (0,50 g), etikkahappo (6 ml) ja THF (6 ml) huoneenlämpötilassa. Seos jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan ja diatsoniumliuos lisättiin etikkahappoliuokseen kerralla. Muodostui musta kiinteä aine. Sekoitettaessa edelleen 0,5 tunnin ajan saatiin raskas musta suspensio. Seos tehtiin emäksiseksi kyllästetyllä kaliumkarbonaatilla, se pestiin hyvin vedellä ja kuivattiin kiinteäksi aineeksi (1,70 g). Piihapon avulla toteutettu kromatografia (heksaani-THF, 1 : 1, ja sitten 3 : 5) tuotti kiinteän aineen, joka kiteytettiin uudelleen THF-etanolista, jolloin saatiin väriaine 13 (0,60 g, 47 %): sulamispiste 215 - 217 °C; 1H NMR ($CDCl_3$) 8,3 (d, 2H), 8,0 - 7,3

(m, 24H), 7,17 (s, 1H), 6,8 (d, 4H), 6,4 (m, 4H), 4,4 (t, 2H), 4,03 (s, 3H), 3,84 (m, 4H), 3,17, 3,05, 2,85, 2,78 (4s, 6H, 6H, 3H, 3H), 1,9 - 1,2 (m, 16H); IR (KBr) 2225, 1590 cm^{-1}; liukoisuus nemaattiseen ZLI 1982 -isäntään = 3,46 paino-%; lambda max ($CHCl_3$) = 609 nm, e = 60,857; järjestysparametri ZLI 1982:ssa 1,0 paino-%:lla = 0,81; liukoisuus nemaattiseen ZLI 2452 -isäntään = 1,47 paino-%; järjestysparametri 1,47 paino-%:lla = 0,80.

Esimerkki 14

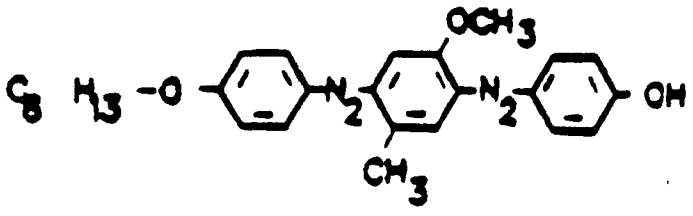
Tämä esimerkki kuvaa bis-väriaineiden muodostamista, jolloin väriaineet kytketään nestekideosuuksiin 14.

Esimerkin 12 diatsodiamiini diatsotoitiin ja kytkettiin esimerkin 7 kytkettyyn 2,3-dihydroperimidiiniin, jolloin saatiin väriaine 14. Raaka väriaine puhdistettiin kromatografisesti piihapon avulla käyttäen heksaani-tetrahydrofuraania (2 : 1) ja kiteytettiin uudelleen tetrahydrofuraani-etanolista (2 : 1), jolloin saatiin väriaine 14: sulamispiste 177 °C; lambda max ($CHCl_3$) = 607 nm, e = 70,011; liukoisuus nemaattiseen ZLI 2452 -isäntään = 4,51 paino-%:a.

Esimerkki 15

Tämä esimerkki kuvaa kytketyn dikromaattisen väriaineen 15 muodostamista.

Diatsofenoli Levy 3



valmistettiin ensin diatsotoimalla 4-heksyylianiliini, kytkemällä se 2-metoksi-5-metyylianiliiniin, diatsotoimalla monoatsoamiini ja kytkemällä se fenoliin. Siten suspensioon, jossa oli 4-heksyylioksianiliinia (5,8 g, 30 mmol) 10 N HCl:ssa (10 ml) ja vedessä (30 ml), lisättiin 2 M natriumnitriittiliuosta (16 ml, 32 mmol) 5 minuutin kuluessa 0 - 5 °C:n lämpötilassa. Liuosta sekoitettiin satunnaisesti 30 minuutin aikana 0 - 5 °C:n lämpötilassa. Toisessa dekantterilasissa sekoitettiin hyvin 2-metoksi-5-metyylianiliinia (5,5 g, 40 mmol), natriumasetaattia (8,4 g, 0,1 mol) ja etikkahappoa (50 ml) 5 minuutin ajan ja seos jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan. Diatsoniumliuos lisättiin etikkahappoliuokseen kerralla ja seosta sekoitettiin 30 minuutin ajan 0 - 5 °C:n lämpötilassa. Seos tehtiin emäksiseksi 25 %:sella natriumhydroksidilla pH-arvoon 10, suodatettiin ja kiinteä aine pestiin kuumalla vedellä. Kiinteä aine kuivattiin tyhjössä ja kiteytettiin uudelleen etanolista, jolloin saatiin monoatsoamiini (6,36 g, 62 %): sulamispiste 97 °C; NMR 7,7 ja 6,85 (2d, 4H), 7,2 ja 6,47 (2s, 2H), 4,0 (m, 4H), 3,8 (s, 3H), 2,57 (s, 3H), 1,9 - 1,2 (m, 8H), 0,9 (t, 3H); IR (KBr) 3460, 3355, 1615, 1602, 1580 cm^{-1}.

Edellä mainittuun monoatsoamiinin (1,70 g, 5 mmol) suspensioon 5 N HCl:ssa (3,5 ml) ja vedessä (9 ml), lisättiin 2 M natriumnitriittiä (2,75 ml, 5,5 mmol) 3 annoksena 3 minuutin kuluessa huoneenlämpötilassa. Seosta sekoitettiin 5 minuutin ajan huoneenlämpötilassa ja se jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan. Toisessa dekantterilasissa sekoitettiin fenoli (0,56 g, 6 mmol), natriumasetaatti (1,6 g, 20 mmol) ja etikkahappo (12 ml) ja seos jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan. Diatsoniumliuos lisättiin kerralla etikkahappoliuokseen 0 - 5 °C:n lämpötilassa. Seosta sekoitettiin 30 minuutin ajan ja se tehtiin emäksiseksi kyllästetyllä natriumkarbonaatilla pH-arvoon 7,0. Kiinteä aine

suodatettiin ja pestiin lämpimällä vedellä. Kiinteätä ainetta käsiteltiin etanolilla (30 ml) ja asetonilla (5 ml) höyryhauteella ja saatu seos suodatettiin liukenematto-man aineen poistamiseksi. Liuotin poistettiin ja jäljelle jäänyt aine liuotettiin tolueeniin ja puhdistettiin kroma-tografisesti piihappogeelin avulla (heksaani-etyyliasetaat-ti, 5 : 1), jolloin saatiin diatsofenoli (0,80 g, 36 %): sulamispiste 151 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 7,80 (m, 4H), 7,48 ja 7,30 (2s, 2H), 6,85 (m, 4H), 6,22 (bs, 1H), 3,96 (s ja t, 5H), 2,63 (s, 3H), 1,9 - 1,2 (m, 8H), 0,9 (t, 3H); IR (KBr) 3600 - 3200, 1600, 1580 cm^{-1}.

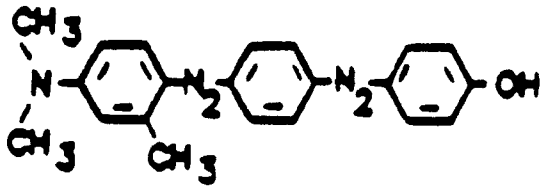
Edellä mainitun diatsofenolin (0,89 g, 2 mmol) liuokseen THF:ssa (6 ml) lisättiin kalium-t-butoksidia (0,50 g, 4,4 mmol) huoneenlämpötilassa. Saostui violetti kiinteä aine. Lisättiin dimetyyliformamidi (2 ml) liuoksen saamiseksi, ja sitten 4'-(6-bromiheksyylioksi)-4-syanobifenyyli (0,79 g, 2,2 mmol, esimerkki 1) THF:ssa (2 ml). Seosta kuumennet-tiin 70 °C:n lämpötilassa 3,5 tunnin ajan ja sitten se jäähdytettiin huoneenlämpötilaan yön aikana. Lisättiin uudet annokset kalium-t-butoksidia (0,50 g, 4,4 mmol) ja bromidia (0,79 g, 2,2 mmol) ja kuumentamista jatkettiin 2,75 tunnin ajan. Seos laimennettiin vedellä ja tehtiin happamaksi 1 N HCl:llä, ja sitä uutettiin eetteri-dikloori-metaanilla (4 : 1) ja uute kuivattiin ($MgSO_4$) ja väkevöi-tiin kiinteäksi aineeksi. Kiinteä aine puhdistettiin kroma-tografisesti piihappogeelin avulla (heksaani-THF, 4 : 1), jolloin saatiin väriaine 15 (0,19 g, 13 %): sulamispiste 125 - 128 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 7,93 (d, 4H), 7,58 - 7,3 (m, 8H), 6,93 (d, 6H), 4,03 (m, 9H), 2,57 (s, 3H), 1,9 - 1,2 (m, 16H), 0,85 (t, 3H); IR (KBr) 2225, 1602, 1580 cm^{-1}; liukoisuus ZLI 1982:een 0,275 paino-%: lambda max ($CHCl_3$) = 414 nm, e = 21,042.

Esimerkki 16

Tämä esimerkki kuvaa nestekiteeseen kytketyn väriaineen 16 muodostamista.

Diatsofenoli

Levy 4



valmistettiin ensin diatsotoimalla 4-nitroaniliini ja kytkemällä se N,N-dimetyyli-m-toluidiiniin, sitten pelkistämällä nitroryhmä amiiniksi, diatsotoimalla ja kytkemällä fenoliin. Siten 4-nitroaniliini (13,8 g, 0,1 mol), 10 N suolahappo (33 ml) ja vesi (33 ml) sekoitettiin hyvin ja seos jäähdytettiin 0 °C:n lämpötilaan jäähauteessa. Seokseen lisättiin 2 M natriumnitriittiliuos (52,8 ml, 105,6 mmol) 5 minuutin kuluessa ja saatua seosta sekoitettiin 30 minuutin ajan. Lisättiin ureaa (1,5 g) ja seosta sekoitettiin taas 15 minuuttia. Toisessa dekantterilasissa sekoitettiin N,N-dimetyyli-m-toluidiini (14,8 g, 0,11 mol) ja 5 N suolahappoa (33 ml) ja saatu seos jäähdytettiin 0 °C:n lämpötilaan. Diatsoniumioniliuos lisättiin toiseen dekantterilasiin ja seosta sekoitettiin aika ajoin 2 tunnin aikana 0 °C:n lämpötilassa. Tulokseksi saatu kiinteä massa tehtiin emäksiseksi lisäämällä se väkevään kaliumkarbonaattiliuokseen (300 ml). Kiinteä aine pestiin kolme kertaa vedellä ja sitä ilmakuivattiin yön yli. Kiteyttäminen uudelleen tetrahydrofuraanista tuotti oranssinvärisen

kiinteän aineen (19,0 g, 65 %): sulamispiste 177 - 178 °C; NMR 8,2 (d, 2H), 7,75 (m, 3H), 6,5 (m, 2H), 3,05 (s, 6H), 2,66 (s, 3H).

Edellä kuvattua monoatsonitroamiinia (2,92 g, 10 mmol) etanolissa (100 ml) käsiteltiin natriumsulfidilla (7,2 g, 30 mmol) vedessä (10 ml) 60 - 70 °C:n lämpötilassa 20 minuutin ajan. Lisättiin vesi (100 ml) ja seosta jäähdytettiin 0 °C:n lämpötilaan jäähauteella 2 tunnin ajan. Seos suodatettiin ja kiinteä aine kuivattiin, jolloin saatiin välituotteena monoatsodiamiini (2,3 g, 88 %): sulamispiste 129 - 130 °C.

Edellä mainittu monoatsodiamiini (2,62 g, 10 mmol) sekoitettiin 5 N suolahappoon (10,8 ml) ja veteen (15 ml) ja seos jäähdytettiin 0 °C:n lämpötilaan. Lisättiin natriumnitriittiliuos (2 M, 5,5 ml, 11 mmol) 2 minuutin kuluessa ja seosta sekoitettiin 0,5 tuntia 0 °C:n lämpötilassa, jolloin saatiin paksu tahna. Toisessa dekantterilasissa sekoitettiin fenoli (1,24 g, 13 mmol), natriumasetaatti (2,5 g) ja etikkahappo (15 ml) ja seos jäähdytettiin 0 °C:n lämpötilaan. Etikkahapposeos lisättiin kerralla diatsoniumioniliuokseen 0 °C:n lämpötilassa. Seosta sekoitettiin aika ajoin 1 tunnin aikana ja se tehtiin emäksiseksi lisäämällä se väkevään kaliumkarbonaattiin (200 ml). Seosta uutettiin kahdesti tetrahydrofuraani-eetterillä (1 : 1) ja uute pestiin vedellä ja kyllästetyllä suolaliuoksella ja kuivattiin kaliumkarbonaatilla. Seos väkevöitiin öljyksi ja puhdistettiin kromatografisesti piihappogeelin avulla käyttäen heksaani-etyyliasetaattia (3 : 1), jolloin saatiin diatsofenoli (1,9 g, 53 %): sulamispiste 140 - 142 °C; NMR 7,9 (m, 6H), 7,35 (s, 1H), 6,85 (d, 2H), 6,55 (m, 2H), 3,05 (s, 6H), 2,7 (s, 3H), 2,5 (bs, 1H).

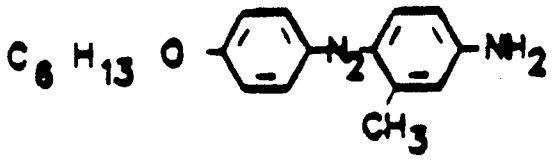
Diatsofenolia käsiteltiin kaliumkarbonaatilla (0,42 g, 3 mmol), 4'-(6-bromiheksyylioksi)-4-syanobifenyylillä (0,53 g, 1,5 mmol, esimerkki 1) ja metyylietyyliketonilla (10 ml) palautusjäähdyttäen 6 tunnin ajan. Seokseen lisättiin 50 ml vettä ja 10 ml etanolia. Tulokseksi saatu kiinteä aine otettiin talteen ja kiteytettiin uudelleen tetrahydrofuraanista, jolloin saatiin diatsoväriaineyhdisteet, joissa väriaineet on kytketty nestekideosuuksiin 16 (0,46 g, 70 %): sulamispiste 204 °C.

Esimerkki 17

Tämä esimerkki kuvaa nestekiteeseen kytketyn diatsoväriaineen 17 muodostamista.

Monoatsoamiini

Levy 5



valmistettiin ensin diatsotoimalla 4-heksyylioksianiliini ja kytkemällä se m-toluidiiniin. Siten 4-heksyylioksianiliinin (5,8 g, 30 mmol) suspensioon 10 N HCl:ssa (10 ml) ja vedessä (30 ml) lisättiin 2 M natriumnitriittiliuos (16 ml, 32 mmol) 5 minuutin kuluessa 0 - 5 °C:n lämpötilassa. Liuosta sekoitettiin silloin tällöin 30 minuutin aikana 0 - 5 °C:n lämpötilassa. Toisessa dekantterilasissa sekoitettiin m-toluidiinia (4,28 g, 40 mmol), natriumasetaattia (8,4 g, 0,1 mol) ja etikkahappoa (50 ml) 5 minuutin ajan ja seos jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan. Diatsonium-

liuos lisättiin kerralla etikkahappoliuokseen ja seosta sekoitettiin 30 minuutin ajan 0 - 5 °C:n lämpötilassa. Seos tehtiin emäksiseksi 25 %:sella natriumhydroksidilla pH-arvoon 10, suodatettiin ja kiinteä aine pestiin kuumalla vedellä. Kiinteä aine kuivattiin tyhjössä ja kiteytettiin uudelleen metanolista, jolloin saatiin monoatsoamiini (5,0 g, 54 %): sulamispiste 83 - 85 °C.

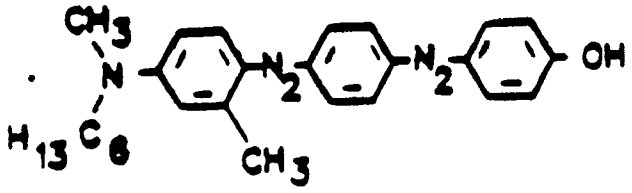
Edellä mainitun monoatsoamiinin (1,55 g, 5 mmol) suspensioon 5 N HCl:ssa (3,5 ml) ja vedessä (9 ml) lisättiin 2 M natriumnitriittiä (2,75 ml, 5,5 mmol) 3 annoksena 3 minuutin kuluessa huoneenlämpötilassa. Seosta sekoitettiin 5 minuutin ajan huoneenlämpötilassa ja se jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan. Toisessa dekantterilasissa sekoitettiin kytketty amiini 4 (esimerkki 4), natriumasetaatti (1,25 g, 20 mmol) ja etikkahappo (20 ml) ja seos jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan. Diatsoniumliuos lisättiin etikkahappoliuokseen kerralla 0 - 5 °C:n lämpötilassa. Seosta sekoitettiin yhden tunnin ajan ja se tehtiin emäksiseksi kyllästetyn kaliumkarbonaatin avulla. Kiinteä aine otettiin talteen ja kiteytettiin uudelleen tetrahydrofuraani-etanolista (1 : 1), jolloin saatiin kytketty diatsoväriaine 17 (2,4 g, 69 %): sulamispiste 137 - 139 °C, nemaattinen faasi ilmeinen 204 °C:seen; lambda max ($CHCl_3$) = 480 nm, e = 34,435: liukoisuus (nemaattinen ZLI 1982 -isäntä) = 1,60 paino-%; liukoisuus (nemaattinen ZLI 2452 isäntä) = 1,77 paino-%; järjestysparametri (1 % ZLI 2452) = 0,785.

Esimerkki 18

Tämä esimerkki kuvaa kytketyn diatsoväriaineen 18 muodostamista.

Diatsofenoli

Levy 6



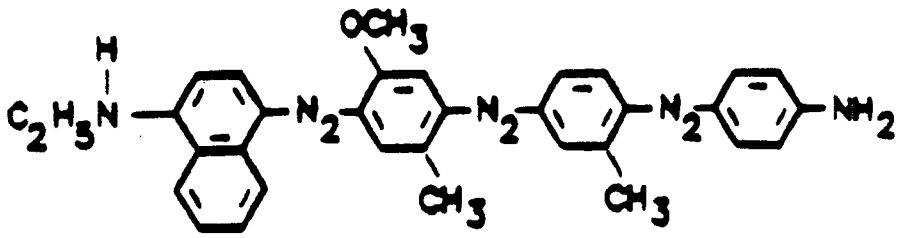
valmistettiin N-heksyyli-N-metyyli-m-toluidiinista käyttäen menetelmää, joka on samanlainen kuin esimerkissä 16 selostettu menetelmä. Diatsoväriaine 18 valmistettiin diatsofenolista käyttäen samanlaista menetelmää kuin esimerkissä 16 kuvattu menetelmä. Raaka tuote puhdistettiin piihappogeelin avulla käyttäen heksaani-tetrahydrofuraania (3 : 1), jolloin saatiin 0,90 g kiinteätä ainetta, joka kiteytettiin uudelleen kahdesti tetrahydrofuraani-etanolista suhteessa 1 : 3 ja 1 : 1, jolloin saatiin diatsoväriaine 18 (0,25 g, 5 %): sulamispiste 127,5 °C, smektinen faasi 185 °C:seen saakka, nemaattinen faasi 237 °C:seen saakka; lambda max ($CHCl_3$) = 491, e = 35,448; liukoisuus nemaattiseen ZLI 2452 -isäntään = 3,90 paino-%; järjestysparametri (1 paino-%:a ZLI 2452:een) = 0,77.

Esimerkki 19

Tämä esimerkki kuvaa väriaineyhdisteiden muodostamista, jolloin väriaineet kytketään nestekideosuuksiin 19.

Trisatsodiamiini

Levy 8



valmistettiin ensin kytkemällä N-etyyli-1-aminonaftaleeni diatsoniumioniin, joka oli peräisin esimerkistä 12 peräisin olevasta diatsonitroamiinista, sitten pelkistämällä nitroyhdiste natriumvetysulfidilla. Edellä mainittu diamiini diatsotoidaan valikoivasti ja kytketään kytkettyyn 2,3-dihydroperimidiiniin 5, jolloin saadaan väriaine 19.

Siten esimerkin 12 diatsonitroamiinia (2,42 g, 6,0 mmol) sekoitettiin hienoksi suspensioksi 5 N suolahapon (4,1 ml) ja veden (10,8 ml) kanssa 5 minuutin ajan huoneenlämpötilassa. Lisättiin 2 M natriumnitriittiliuosta (3,3 ml) 5 minuutin kuluessa, sitten sekoitettiin 5 minuuttia ja seos jäähdytettiin 0 °C:seen 0,5 tunnin aikana. Toisessa dekanterilasissa sekoitettiin N-etyyli-1-aminonaftaleeni (1,44 g, 8,4 mmol), etikkahappo (10 ml), natriumasetaatti (1,5 g) ja vesi (2 ml). Seosta kuumennettiin hiukan liuoksen saamiseksi ja saatu liuos jäähdytettiin 0 °C:seen. Diatsoniumliuos lisättiin etikkahappoon kerralla ja seosta sekoitettiin aika ajoin 0 °C:n lämpötilassa 1 tunnin ajan.

Seos tehtiin emäksiseksi kyllästetyn kaliumkarbonaattiliuoksen avulla ja suodatettiin kiinteän aineen saamiseksi. Kiinteä aine pestiin kahdesti kuumalla vedellä ja kiteytettiin uudelleen kahdesti tetrahydrofuraani-etanolista (90 ml, 1 : 2); kiinteä aine otettiin talteen huoneenlämpötilassa, jolloin saatiin 1,94 g trisatsonitroamiini (60 %): sulamispiste 271 °C.

Trisatsonitroamiinin (1,25 g, 2,1 mmol) suspensio kuumennettiin 60 - 70 °C:n lämpötilaan etanolissa (5 ml) ja tetrahydrofuraanissa (15 ml). Lisättiin natriumvetysulfidi (0,34 g, 6 mmol) vedessä (1 ml) ja seosta sekoitettiin kaikkiaan 40 minuutin ajan lisäten uudelleen natriumvetysulfidia (0,10 g) 20 minuutin kuluttua. Seos väkevöitiin, lisättiin vettä (50 ml) ja seosta kuumennettiin 10 minuutin ajan. Seos suodatettiin ja kiinteä aine kiteytettiin uudelleen tetrahydrofuraani-etanolista (1 : 1), jolloin saatiin edellä mainittu trisatsodiamiini 1,10 g (92 %): sulamispiste 200 - 204 °C; lamda max ($CHCl_3$) = 557 nm, e = 48,302; liukoisuus (ZLI 1982) = 4,04 paino-%.

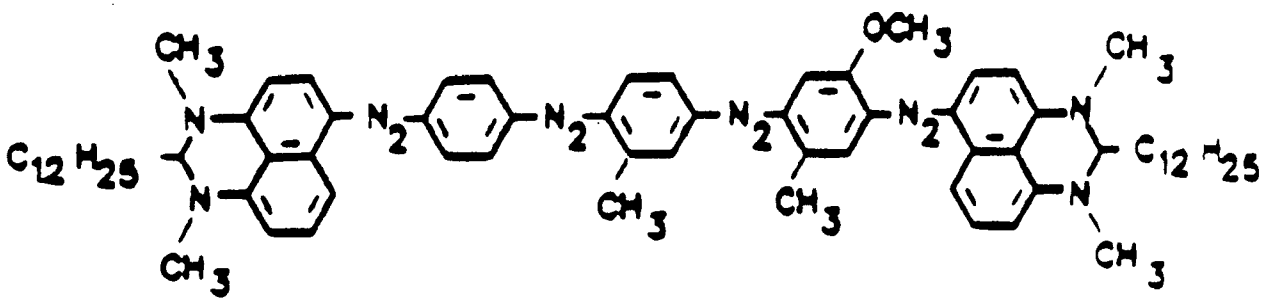
Trisatsodiamiini (0,57 g, 1 mmol) suspendoitiin 5 N suolahappoon (0,9 ml) ja veteen (1,80 ml) ja suspensioon lisättiin 2 M natriumnitriittiä (0,55 ml) huoneen lämpötilassa ja saatua seosta sekoitettiin 3 - 4 minuuttia. Seos jäähdytettiin 0 - 5 °C:n lämpötilaan ja sitä sekoitettiin satunnaisesti 15 minuutin aikana. Toisessa dekantterilasissa valmistettiin liuos, jossa oli kytketty 2,3-dihydroperimidiini 5 (0,60 g, 1,3 mmol), natriumasetaatti (0,4 g), etikkahappo (3 ml) ja tetrahydrofuraani (4 ml) ja liuos jäähdytettiin 0 °C:n lämpötilaan. Diatsoniumliuos lisättiin toiseen dekantterilasiin kerralla ja sitä sekoitettiin 30 minuutin ajan 0 - 5 °C:n lämpötilassa. Seos tehtiin emäksiseksi kyllästetyn kaliumkarbonaatin avulla ja tetrahydrofuraani haihdutettiin. Vesipitoinen faasi dekantoitiin pois

ja öljymäinen massa kuumennettiin ja sekoitettiin veteen, jolloin muodostui musta kiinteä aine. Kiinteän aineen kromatografia piihappogeelin avulla käyttäen heksaani-tetrahydrofuraania (3 : 2) tuotti suurimman fraktion, joka kiteytettiin uudelleen tetrahydrofuraani-etanolista (15 ml, 1 : 1), jolloin saatiin väriaine 19 (0,21 g, 21 %): sulamispiste 135 °C; lambda max ($CHCl_3$) = 590 nm, e = 71,392; liukoisuus ZLI 1982:een = 0,71 paino-%; järjestys-parametri ZLI 1982:ssa (0,7 paino-%) = 0,73.

Esimerkki 20

Tämä esimerkki kuvaa esimerkissä 21 mustan väriaineseoksen formuloinnissa käytetyn sinisen tetra-atso-C12-väriaineen muodostamista

Levy 9



N,N'-dimetyyli-1,8-naftaleenidiamiini valmistettiin ensin ja kondensoitiin tridekanaalin kanssa, jolloin saatiin 2,3-dihydro-1,3-dimetyyli-2-dodekyyliperimidiini. 2,3-dihydroperimidiini kytkettiin esimerkissä 12 valmistettuun bis-diatsoniumsuolaan, jolloin saatiin edellä mainittu sininen väriaine.

1,8-naftaleenidiamiini tislattiin Kugelrohr -tislauslaitteella (Aldrich Chemical Co.) 140 - 160 °C:ssa (13,3 Pa), jolloin saatiin vaaleanpunainen kiinteä aine. Sitten valmistettiin seos, jossa oli tislattua 1,8 naftaleenidiamiinia (21,8 g, 0,138 mol, molekyylipaino 158), p-tolueenisulfonihappoa (0,75 g) ja 3-metyyli-2-butanonia (24,6 g, 0,30 mol, molekyylipaino 82), seosta sekoitettiin 50 - 60 °C:n lämpötilassa 1 tunnin ajan, ja sen annettiin seistä huoneenlämpötilassa yön yli. Seos siirrettiin 500 ml:n 3-kaulaiseen pulloon. Lisättiin vettä (30 ml), asetonia (150 ml), kaliumkarbonaattia (84 g, 0,6 mol) ja jodimetaania (84 g, 0,60 mol) ja seosta sekoitettiin mekaanisesti 60 - 70 °C:n lämpötilassa 2 tunnin ajan, minkä jälkeen lisättiin taas jodimetaania (21,0 g, 0,15 mol). Reaktiota seurattiin ohutkerroskromatografian (TLC) avulla käyttäen eluoivana liuoksena heksaani-etyyliasetaattia (5 : 1). Kun 5,5 tuntia oli kulunut, ylimääräinen metyylijodidi ja jonkin verran asetonia (25 ml) tislattiin ja seos laimennettiin vedellä (500 ml) ja sitä uutettiin eetterillä (2 kertaa, annokset 400 ml ja 200 ml). Eetteriuutteet pestiin kyllästetyllä suolaliuoksella ja väkevöitiin mustaksi kiinteäksi aineeksi. Kiinteä aine liuotettiin tislatussa tetrahydrofuraanissa (THF) (100 ml) ja 2 N HCl (tislatussa vedessä) (300 ml). TLC (ohutkerroskromatografia) osoitti, että hydrolyysireaktio oli saatu päätökseen. Seos jäähdytettiin, tehtiin emäksiseksi pH-arvoon > 11 ammoniumhydroksidin (150 ml) avulla ja sitä uutettiin eetterillä (annokset 400 ml ja 200 ml). Uute pestiin kyllästetyllä suolali-

uoksella, kuivattiin kaliumkarbonaatilla ja väkevöitiin kiinteäksi aineeksi. Kiinteä aine tislattiin (Kugelrohr, 98 - 102 °C, paine 13,3 Pa), jolloin saatiin beigenvärinen kiinteä aine (21,4 g). Kiinteä aine liuotettiin kuumaan etyyliasetaattiin (40 ml) ja laimennettiin heksaanilla (160 ml). Jäähdyttäminen tuotti N,N'-dimetyyli-1,8-naftaleenidiamiinikiteitä (15,1 g, 59 %): sulamispiste 102 - 104 °C, NMR ($CDCl_3$), 7,15 (m, 4H), 7,5 (d d:stä, 2H), 5,4 (bs, 2H), 2,85 (s, 6H); IR (KBr) 3360, 1595 cm^{-1}.

Valmistettiin seos, jossa oli N,N'-dimetyyli-1,8-naftaleenidiamiinia (0,50 g, 2,7 mmol, 186), tridekanaalia (0,56 g, 2,85 mmol, 197), p-tolueenisulfonihappoa (5 mg) ja tetrahydrofuraania (5 ml) ja seosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa 15 minuutin ajan. Seos tehtiin emäksiseksi 25 %:sella natriumhydroksidilla (1,0 ml), se laimennettiin vedellä (20 ml) ja sitä uutettiin eetterillä (100 ml). Uute kuivattiin kaliumkarbonaatilla, se väkevöitiin, jolloin saatiin 2,3-dihydro-1,3-dimetyyli-2-dodekyyliperimidiini kiinteänä aineena: sulamispiste 30 - 32 °C; NMR ($CDCl_3$) 7,13 (m, 4H), 6,32 (d, 2H), 4,27 (t, 1H), 3,02 (s, 6H), 1,7 - 1,1 (m, 22H), 0,85 (t, 3H); IR (sopiva) 1595 cm^{-1}.

Esimerkissä 12 kuvattu diatsodiamiini (0,375 g, 1 mmol) diatsotoitiin ja kytkettiin 2,3-dihydro-1,3-dimetyyli-2-dodekyyliperimidiiniin (1,0 g, 2,56 mmol) seoksessa, jossa oli natriumasetaattia (0,5 g) ja etikkahappo-THF:a (1 : 1, 12 ml). Raaka kiinteä aine käsiteltiin kuumalla THF:llä (50 ml) ja suodatettiin. Suodos puhdistettiin piihappogeelin avulla (heksaani-THF 2,5:1), jolloin saatiin kiinteä aine (0,54 g) ja se kiteytettiin uudelleen THF-etanolista (1 : 1, 30 ml), jolloin saatiin seuraavassa esitetty väriaine (0,50 g, 45 %): sulamispiste 157 °C; NMR ($CDCl_3$) 8,25 (d, 2H), 8,1 - 7,2 (m, 13H), 6,4 (m, 4H), 4,35 (t, 2H),

4,04 (s, 3H), 3,15, 3,02, 2,85, 2,75 (4 s, 18H), 1,8 - 1,1 (m, 44H), 0,9 (m, 6H); IR (KBr) 1590 cm^{-1}; lambda max ($CHCl_3$) = 612 nm, e = 72,166. Tämän väriaineen liukoisuuden havaittiin olevan 1,76 paino-%:a ZLI 1982:een ja 1,21 paino-%:a ZLI 2452:een; järjestysparametrit 0,77 (1 paino-% ZLI 1982:een) ja 0,80 (1 paino-% ZLI 2452:een).

Esimerkki 21

Tämä esimerkki kuvaa mustan väriainevalmisteen muodostamista nemaattista vieras-isäntä-nestekidenäyttölaitetta varten käyttäen väriaineyhdisteitä, joissa väriaineet on kytketty tämän keksinnön nestekideosuuksiin.

Reaktioastiaan lisätään esimerkin 20 sinistä tetra-atsoväriainetta (2 osaa), esimerkin 12 väriainetta (3,5 osaa), esimerkin 13 väriainetta (5 osaa), esimerkin 19 väriainetta (3 osaa) ja keltaista väriaineliuosta ZLI 3881 (200 osaa, sisältäen noin 2,5 paino-% keltaista väriainetta ZLI 2452:ssa, EM Industries, Hawthorne, NY). Seos laimennettiin kiraalisella vierasatomiaineella, CB-15:llä (22,5 osaa, BDH Limited, Poole, Englanti) ja nemaattisella ZLI 2452 -isännällä (340 osaa, EM Industries). Seosta sekoitettiin 70 °C:n lämpötilassa 24 tunnin ajan. Valmiste jäähdytettiin ja suodatettiin 0,45 mikronin teflonmembraanisuodattimen läpi (Gelman Sciences, Ann Arbor, MI). Suodatettua ainetta käytettiin 11 mikronin paksuisen näyttökennon tyhjötäyttämiseen. Kontrastisuhteen mitattiin olevan 30 VAC:ssa "on" ja "off" -tilojen välillä 4,6 kirkkauden ollessa 54 % perustuen vertailuun, joka suoritettiin pelkästään isäntänestekiteen sisältävään vertailukennoon nähden.

Patenttivaatimukset

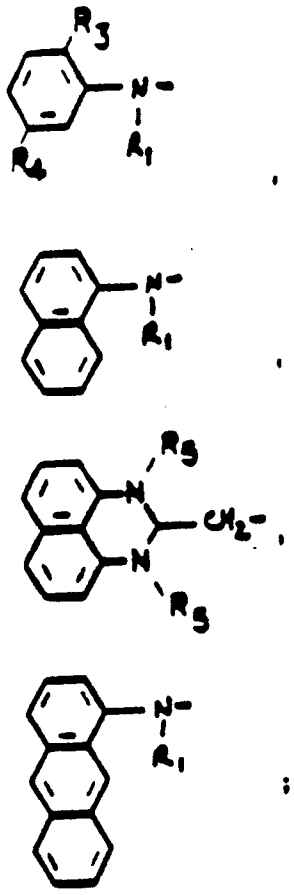
1. Dikromaattisen väriaineen muuntaja, jossa kaksi toisiinsa lineaarisesti sitoutunutta atomia sisältävä yhdistävä ryhmä kytketään nestekideosuuteen ja on yhdistettävissä ei-ioniaktiiviseen väriainekromoforiin, t u n n e t t u siitä, että yhdistävä ryhmä sisältää väliketjun, jossa on vähintään neljä toisiinsa lineaarisesti sitoutunutta atomia, ja joka on kytketty toisesta päästä nestekideosuuteen ja on yhdistettävissä toisesta päästä ei-ioniaktiiviseen väriainekromoforiin kovalenttisen sidoksen avulla muunnetun dikromaattisen väriaineen muodostamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dikromaattisen väriaineen muuntaja, t u n n e t t u siitä, että väliketju on lineaarinen hiiliketju, jossa on parillinen lukumäärä hiiliatomeja.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai mukainen dikromaattisen väriaineen muuntaja, t u n n e t t u siitä, että hiiliketjussa on 6 - 12 atomia.

4. Minkä tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen dikromaattisen väriaineen muuntaja, t u n n e t t u siitä, että se on aromaattinen amiini, joka on kytketty väliketjun avulla nestekideosuuteen ja jolla on yleinen kaava:

Levy 7



jolloin kaavoissa R_3 ja R_4 esittävät itsenäisesti vetyä, metyyliä, metoksia, etoksia, Br:a, Cl:a, I:a tai OH:a; ja R_5 on vety tai C_1 - C_{10} -alkyyliryhmää, ja väliketjun neljästä tai useammasta lineaarisesti toisiinsa sitoutuneesta atomista yksi on aromaattisen amiinin typpiatomi tai 2,3-dihydropiperimidiinin metyleenihiili.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen dikromaattisen väriaineen muuntaja, t u n n e t t u siitä, että väliketju on yhdistetty ei-ioniaktiiviseen väriainekromoforiin, jonka absorptiomaksimi on 400 - 2000 nm ja ekstinktiokerroin suurempi kuin 2000 muunnetun dikromaattisen väriaineen muodostamiseksi.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen dikromaattisen väriaineen muuntaja, t u n n e t t u siitä, että hiiliketju on lineaarinen, substituoimaton ja keskeytymätön alkyylihiiliketju, jossa on 4, 6, 8 tai 10 hiiliatomia, ja jossa on itsenäisesti kummassakin päässä ryhmä

$$-O-, \quad -\underset{H}{N}-, \quad -\underset{CH_3}{N}-, \quad -\underset{C_2H_5}{N}-, \quad -S-$$

joka on yhdistetty väriaineosuuteen ja nestekideosuuteen.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen dikromaattisen väriaineen muuntaja, t u n n e t t u siitä, että väriaineosuuden absorptiomaksimi on 400 - 800 nm, ja se on antrakinoni-, atso-, diatso-, trisatso-, tetra-atso-, penta-atso-, heksa-atso-, stilbeeni- tai ftalosyaniiniväriaineosuus, jolloin antrakinoniväriaineosuus on muita edullisempi.

8. Patenttivaatimuksen 4 mukainen dikromaattisen väriaineen muuntaja, t u n n e t t u siitä, että aromaattisen amiiniradikaalin typpiatomin sisältävän väliketjun pää on kytketty atso- tai poly(atso)väriaineosuuteen muunnetun dikromaattisen väriaineen muodostamiseksi.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 5 - 8 mukainen muunnettu dikromaattinen väriaine, t u n n e t t u siitä, että väriaineosuuden dikromaattisen järjestysparametrin tulisi olla ilman muuntamista vähintään 0,4 nemaattisissa

nestekideisännissä.

10. Minkä tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen dikromaattisen väriaineen muuntaja tai muunnettu dikromaattinen väriaine, t u n n e t t u siitä, että nestekideosuus koostuu kahdesta tai kolmesta renkaasta, jotka on valittu ryhmästä, joka sisältää bentseenirenkaat, joilla on 1,4-substituutiot, sykloheksyylirenkaat, joilla on 1,4-substituutiot tai pyrimidiinit, joilla on 2,5-substituutiot, ja jotka on kytketty toisiinsa suoraan tai yhden yhdistävän sidoksen avulla, joka ei ole kovalenttinen sidos, kun läsnä on kolme rengasta.

11. Minkä tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen dikromaattisen väriaineen muuntaja tai muunnettu dikromaattinen väriaine, t u n n e t t u siitä, että nestekideosuus koostuu kahdesta tai kolmesta renkaasta, jotka on yhdistetty toisiinsa yhden yhdistävän sidoksen avulla, joka on

$$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-, \quad -O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-, \quad -CH=CH-, \quad -C\equiv C-,$$

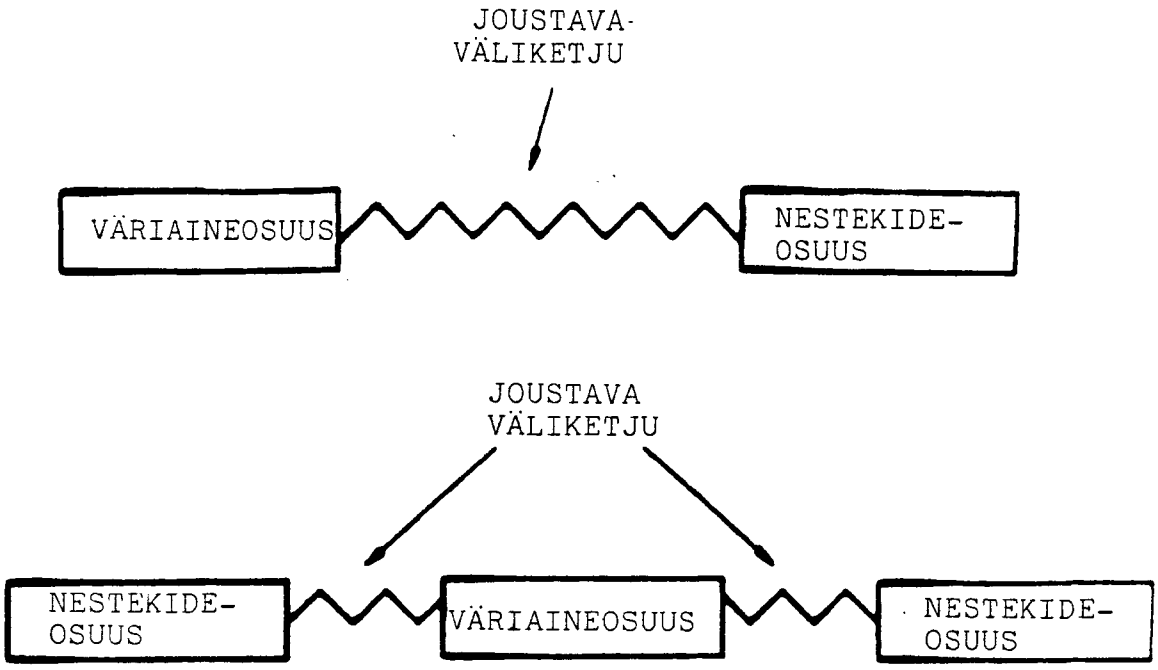
tai kovalenttinen sidos, jos vain kaksi rengasta on läsnä, ja toinen substituutio on vety, C_1 - C_{12}-alkyyliryhmä, C_5 - C_7 -sykloalkyyliryhmä, C_1 - C_{12} -alkoksiryhmä, C_1 - C_{12} -alkoksikarbonyyliryhmä, nitriiliryhmä, nitroryhmä tai ryhmä NR_3R_4, jossa R_3 ja R_4 esittävät toisistaan riippumatta joko vetyä tai C_1 - C_{12} -alkyyliryhmää.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen dikromaattisen väriaineen muuntaja tai muunnettu dikromaattinen väriaine, t u n n e t t u siitä, että toinen substituutio on nitriili-tai nitroryhmä.

13. Minkä tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukaisen dikromaattisen väriaineen muuntajan tai muunnetun dikromaattisen väriaineen käyttö vieras-väriaineena vieras-isäntä-nestekideväliaineessa.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen dikromaattisen väriaineen muuntajan tai muunnetun dikromaattisen väriaineen käyttö näyttölaitteissa, jotka sisältävät vieras-isäntä-nestekideväliaineen.

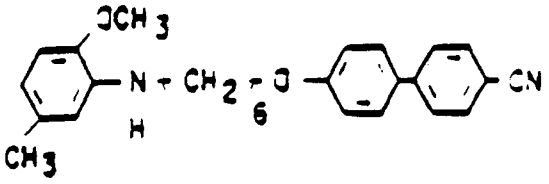
KUVIO 1


JOUSTAVA-
VÄLIKETJU
VÄRIAINEOSUUS
NESTEKIDE-
OSUUS
JOUSTAVA
VÄLIKETJU
NESTEKIDE-
OSUUS
VÄRIAINEOSUUS
NESTEKIDE-
OSUUS

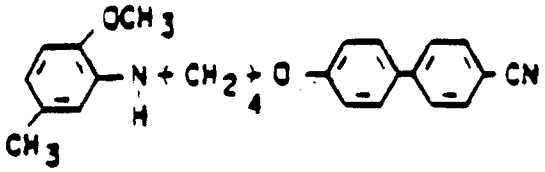
KUVIO 2

Esimerkki no.

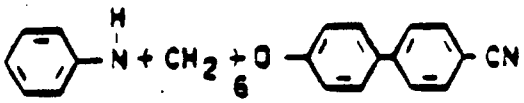
1



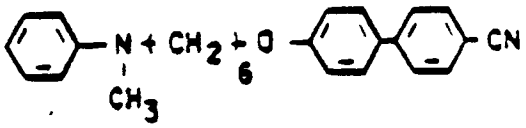
2



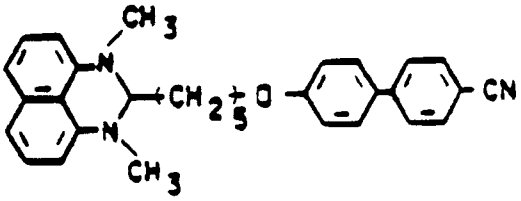
3



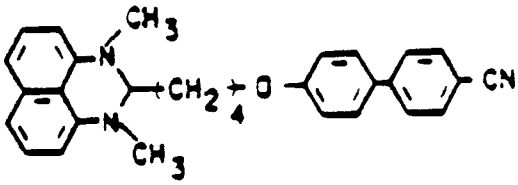
4



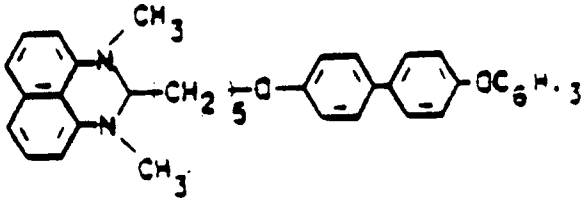
5



6



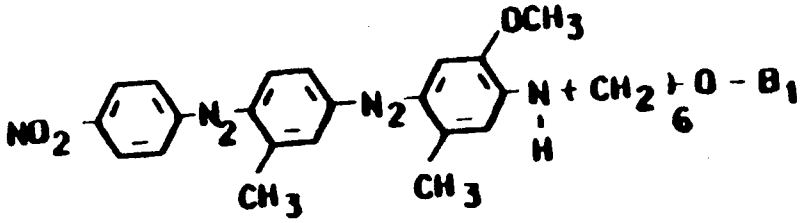
7



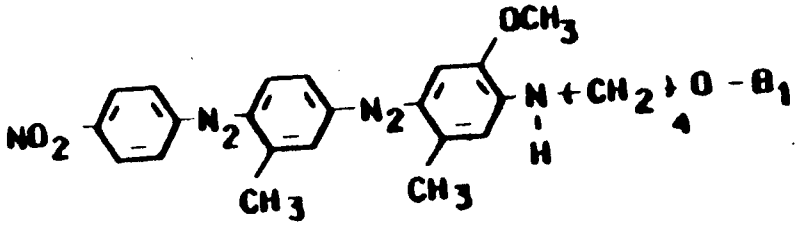
KUVIO 3

Esimerkki no.

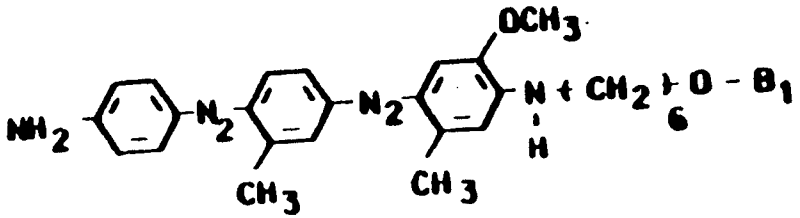
8



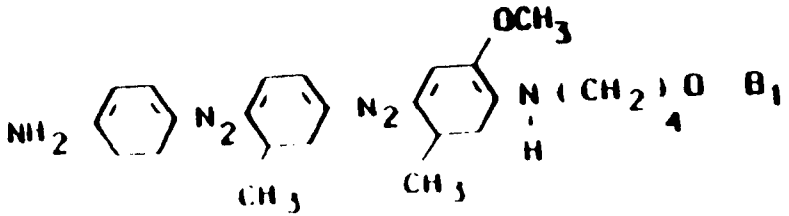
9



10



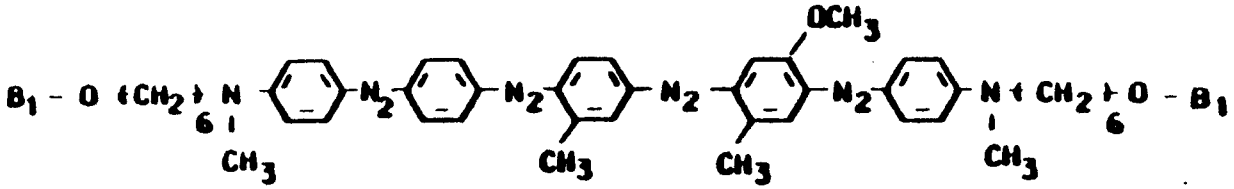
11



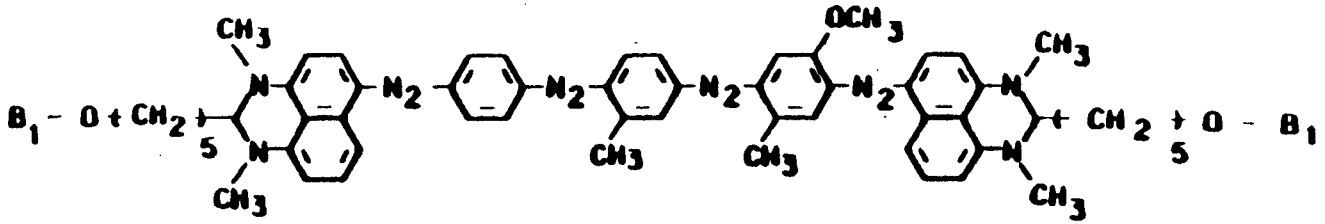
KUVIO 3 (jatk.)

Esimerkki no.

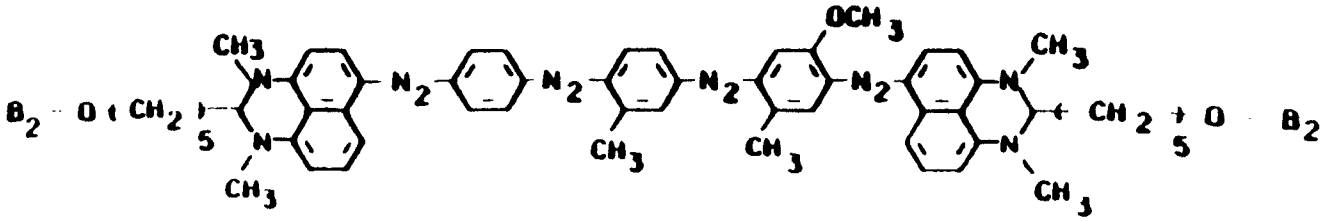
12



13



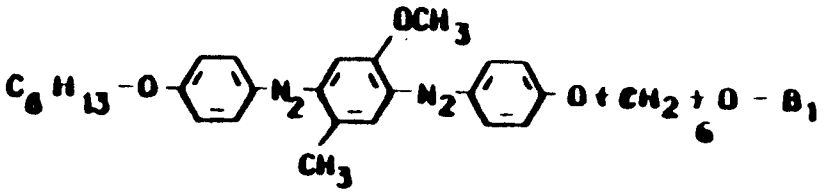
14



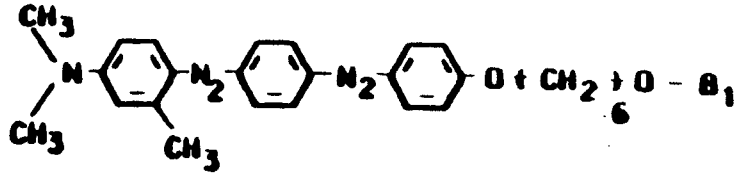
KUVIO 3 (jatk.)

Esimerkki no.

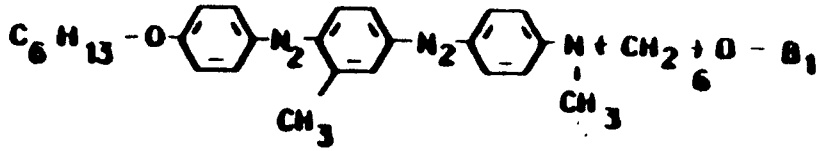
15



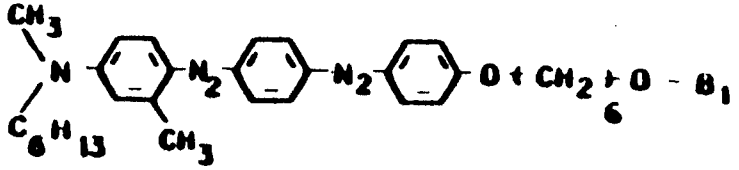
16



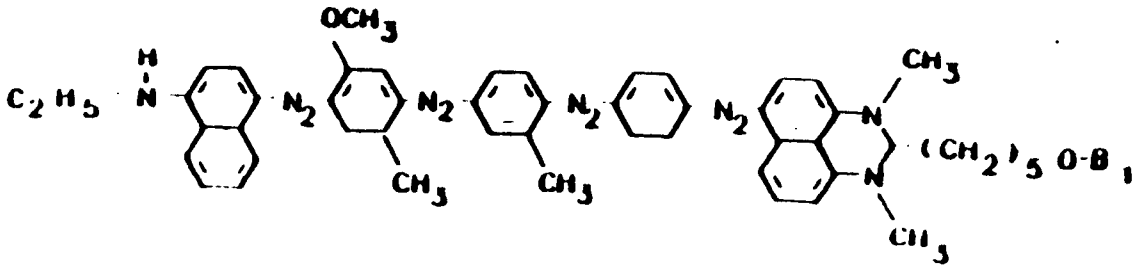
17



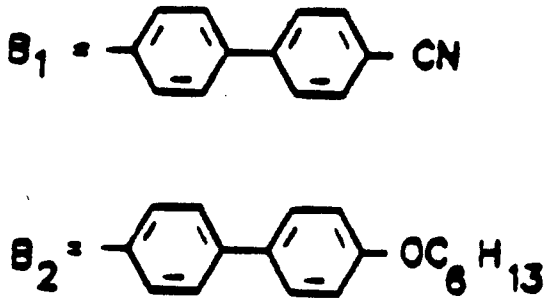
18



19

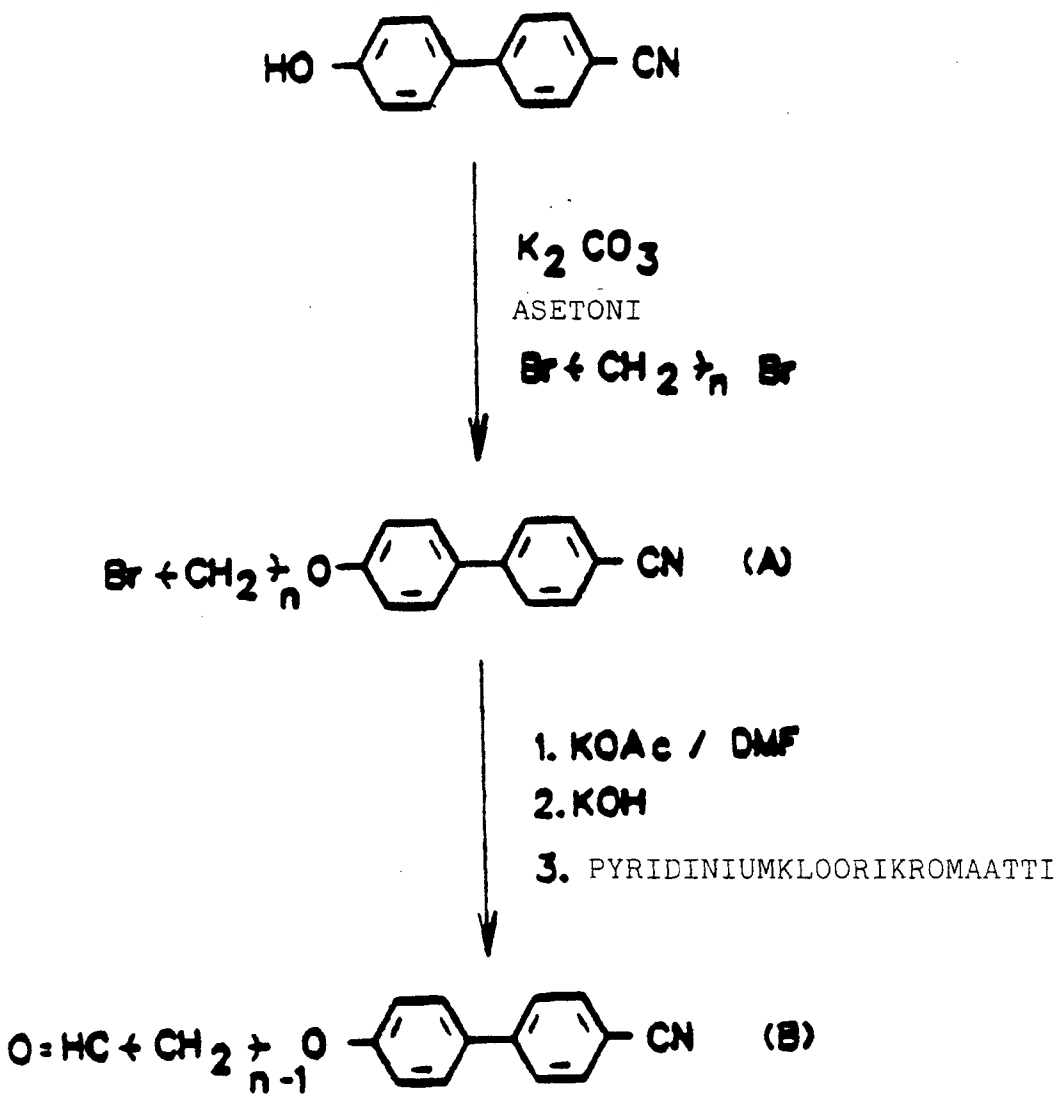


KUVIO 3 (jatk.)



KUVIO 4

Kaavio 1



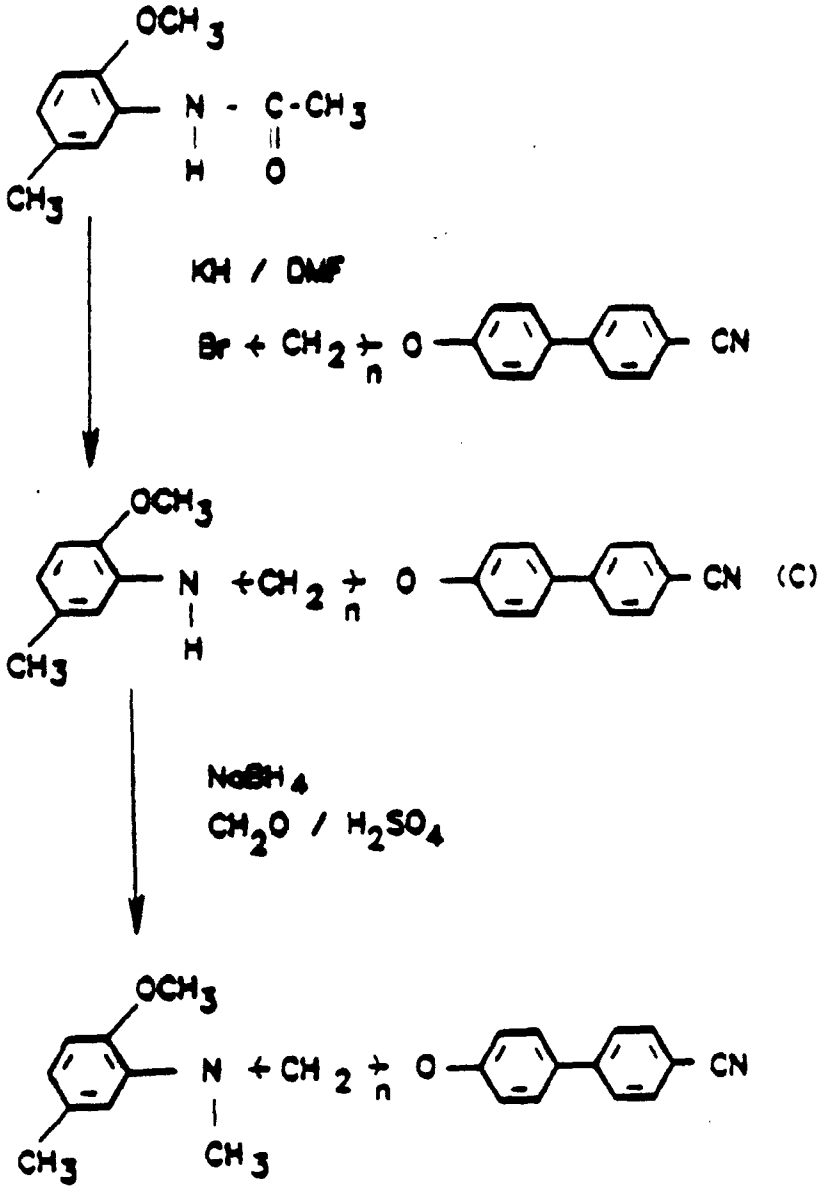
n = 2 - 13

DMF = DIMETYYLIFORMAMIDI

Ac = ASETAATTI

KUVIO 5

Kaavio 2

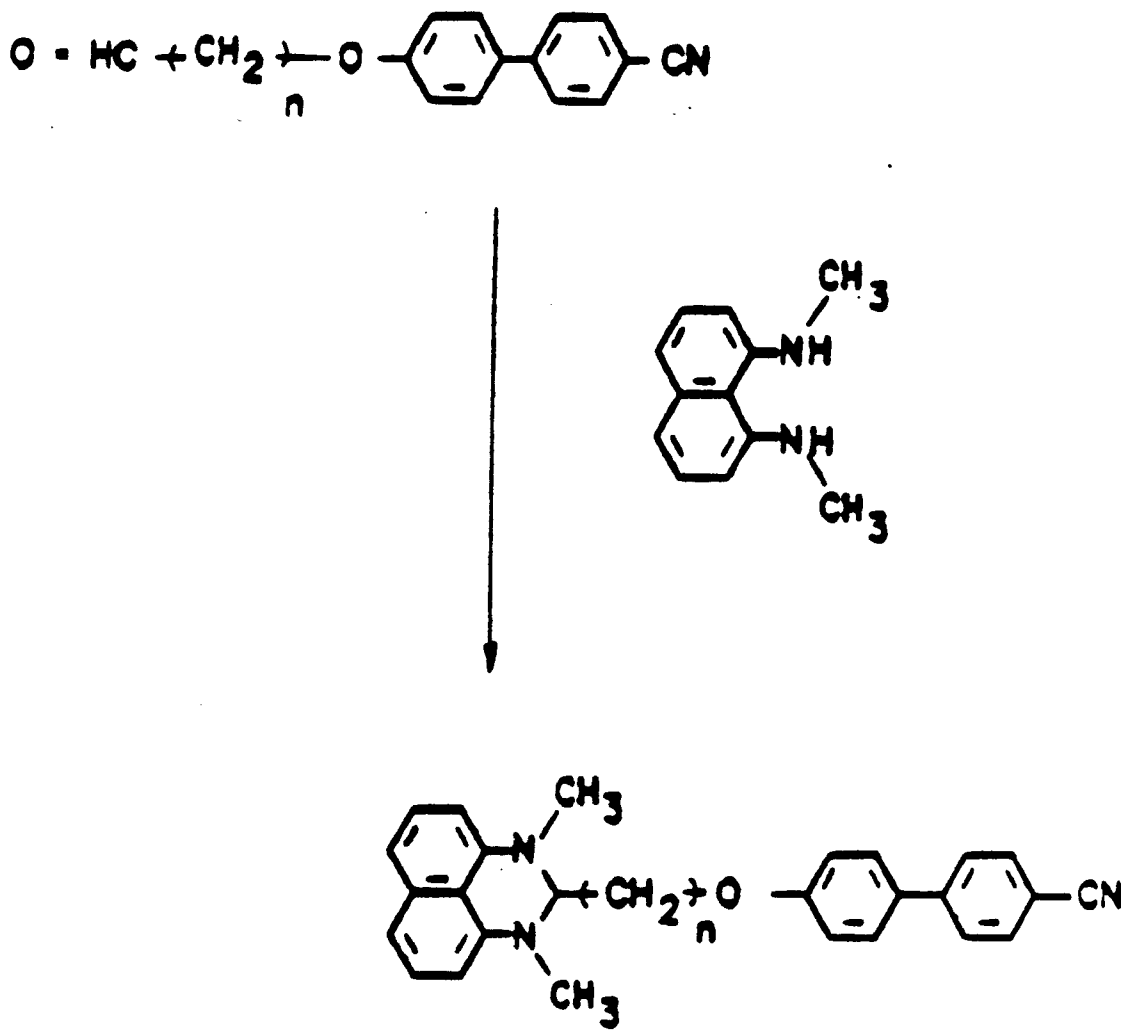


n = 2 - 12

DMF = DIMETYYLIFORMAMIDI

KUVIO 6

kaavio 3

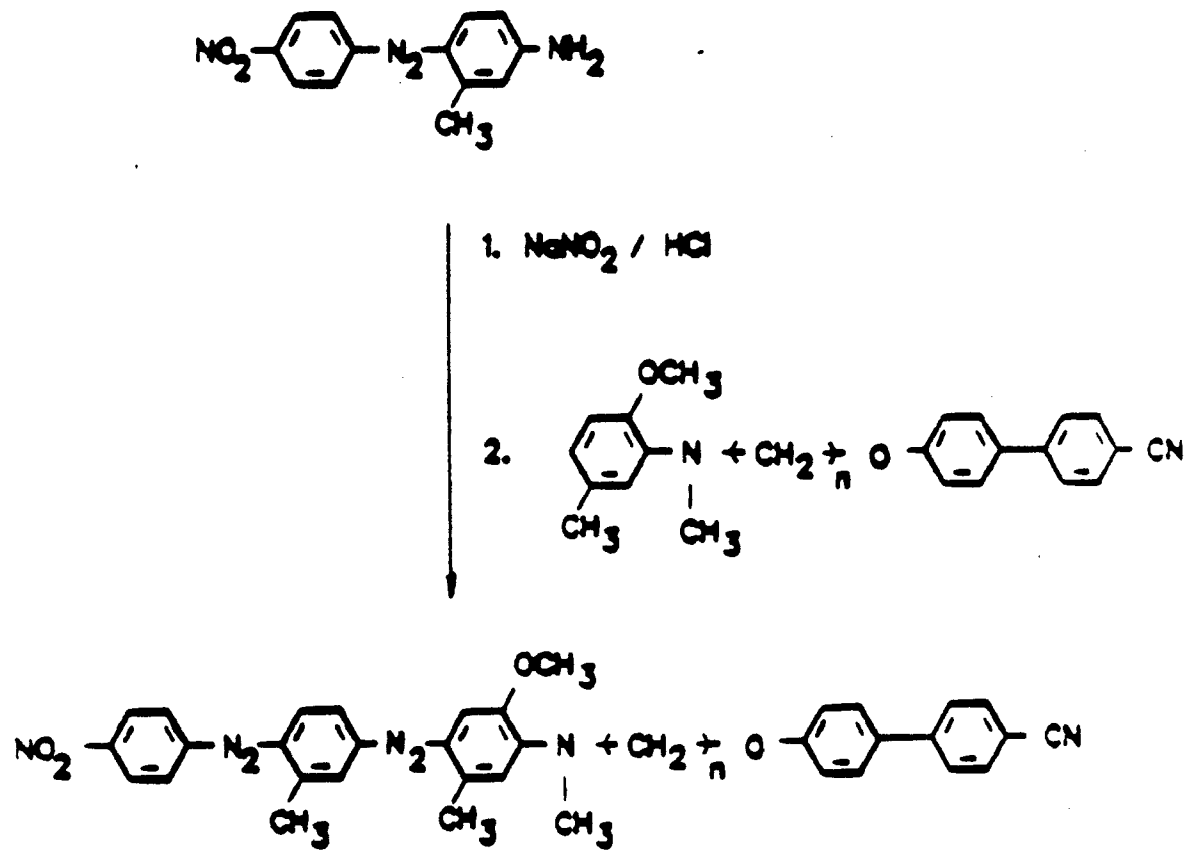


(D)

n = 3-12

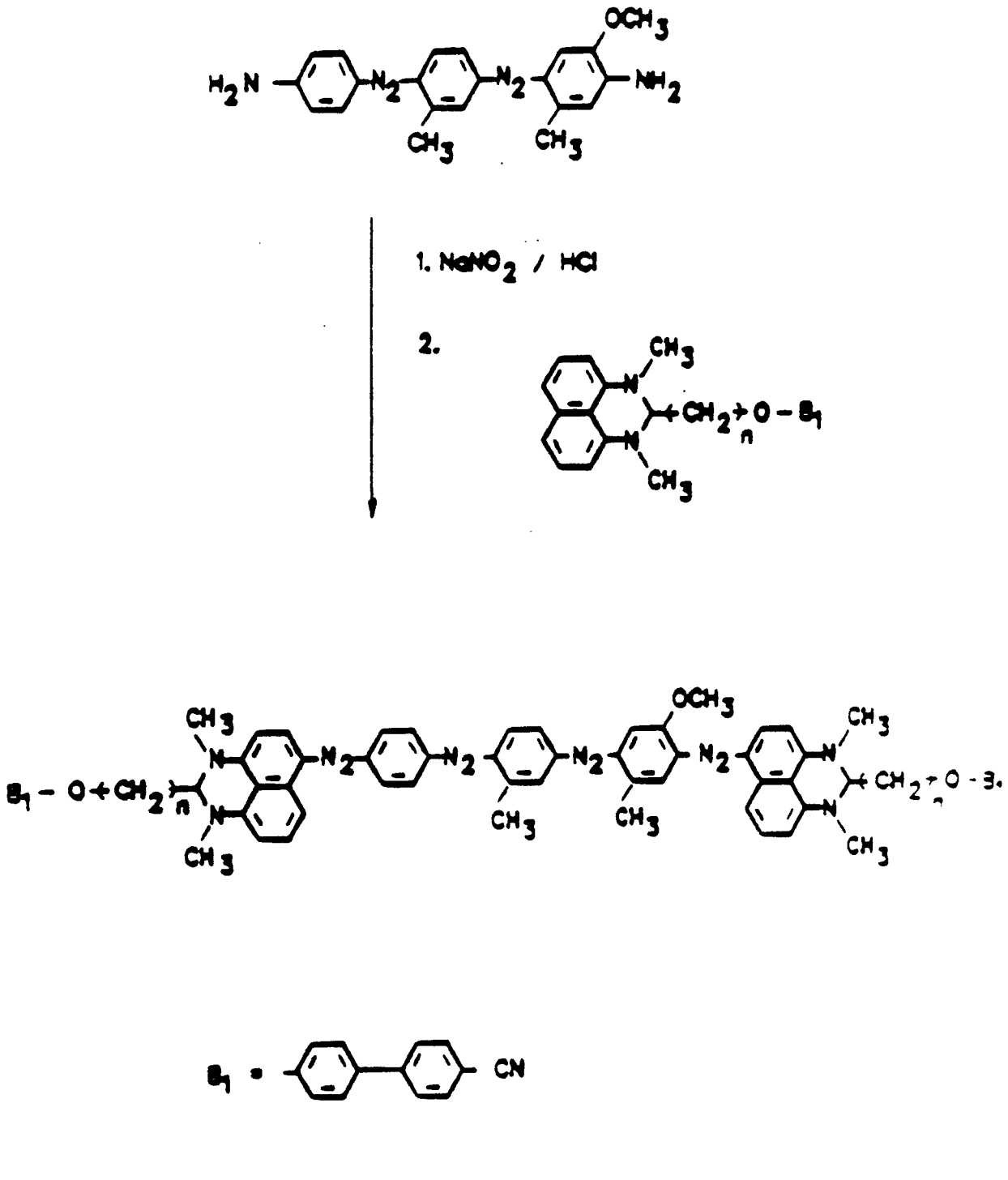
KUVIO 7

Kaavio 4



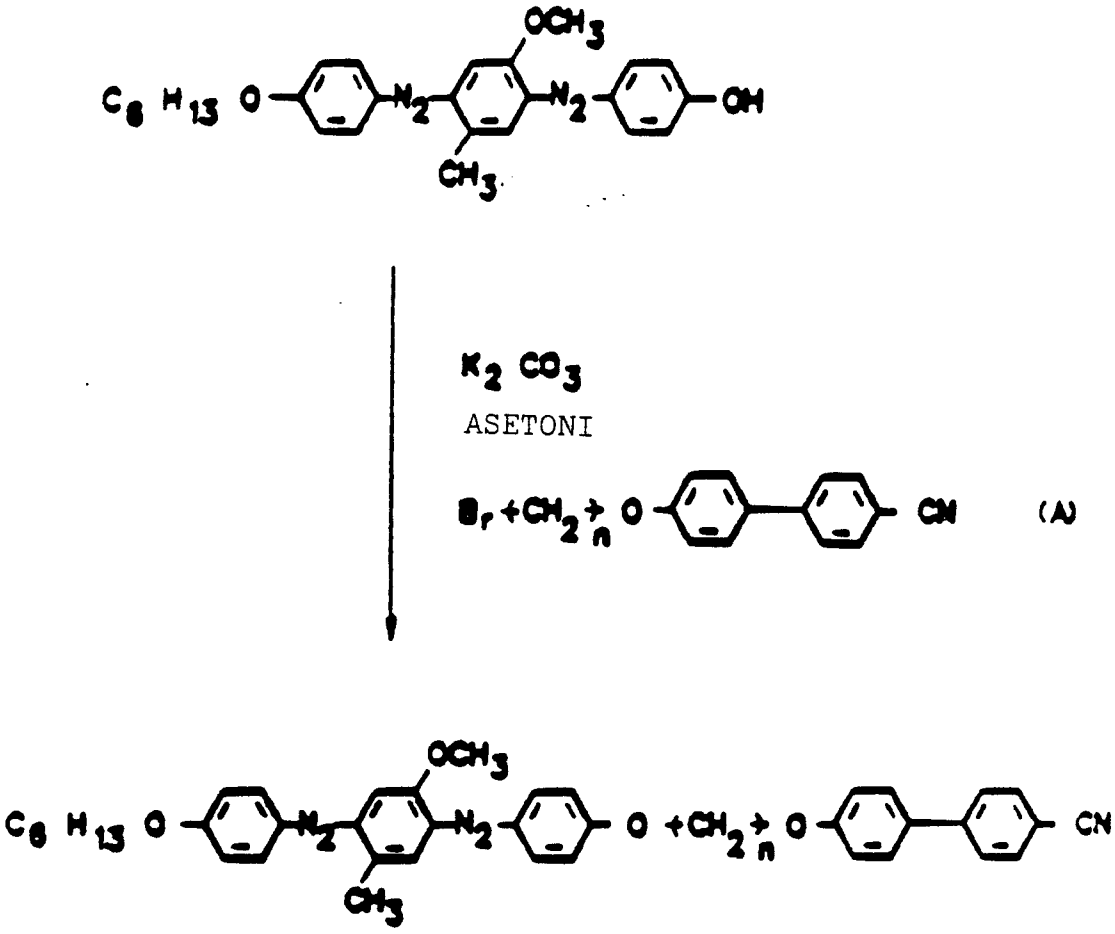
KUVIO 8

Kaavio 5



KUVIO 9

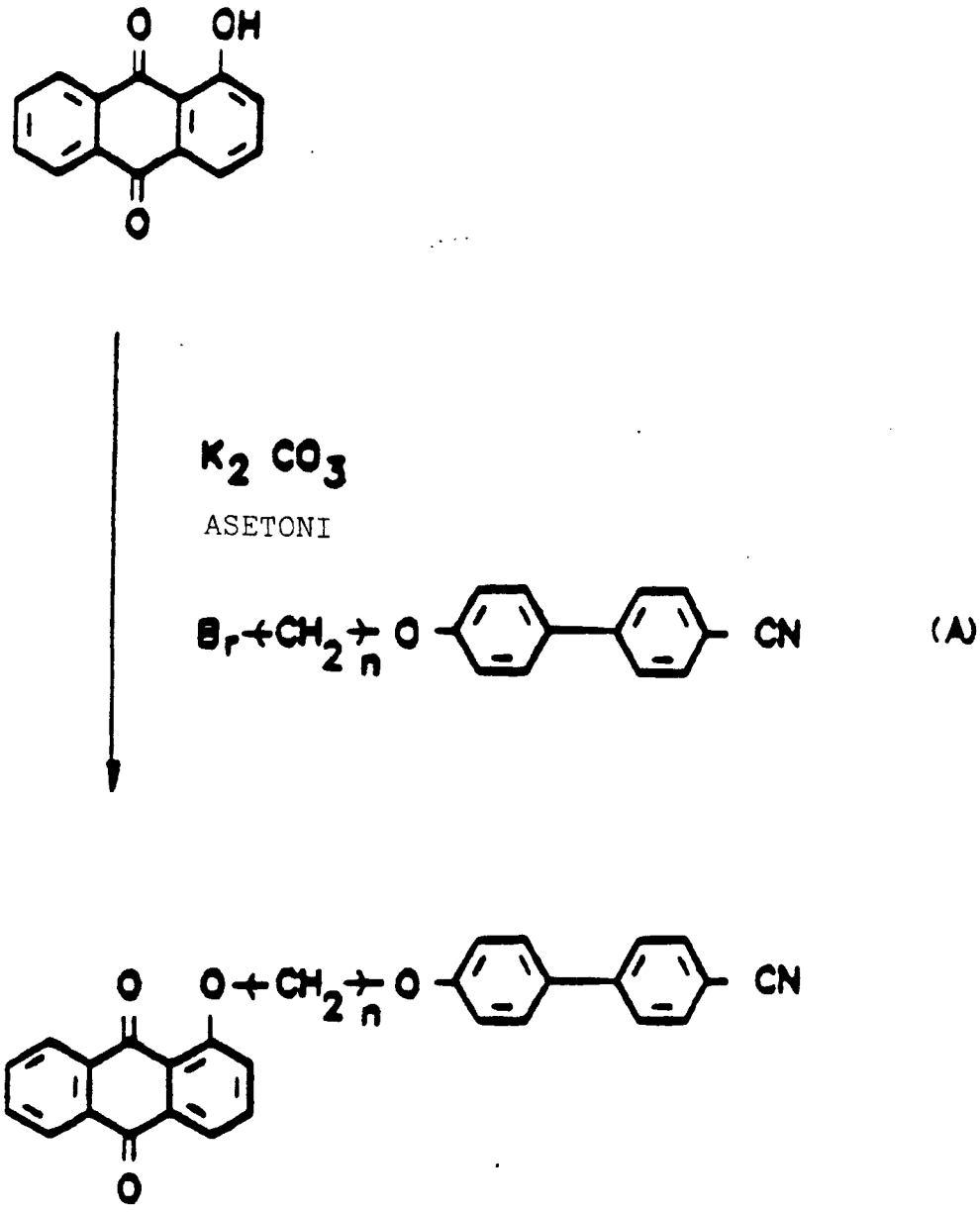
Kaavio 6

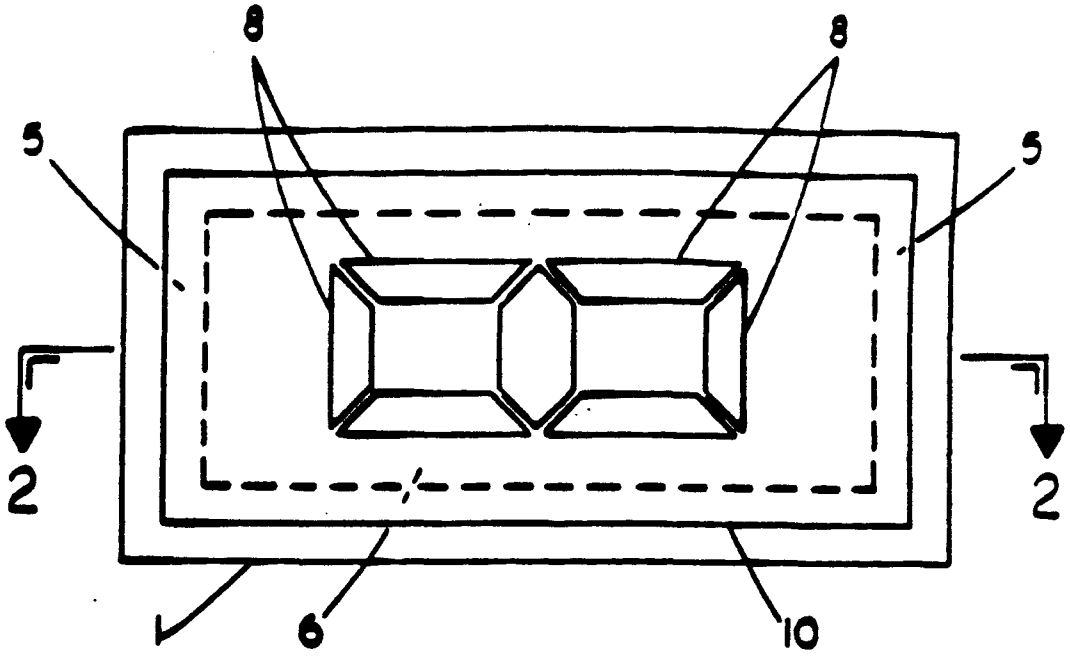


n = 2-12

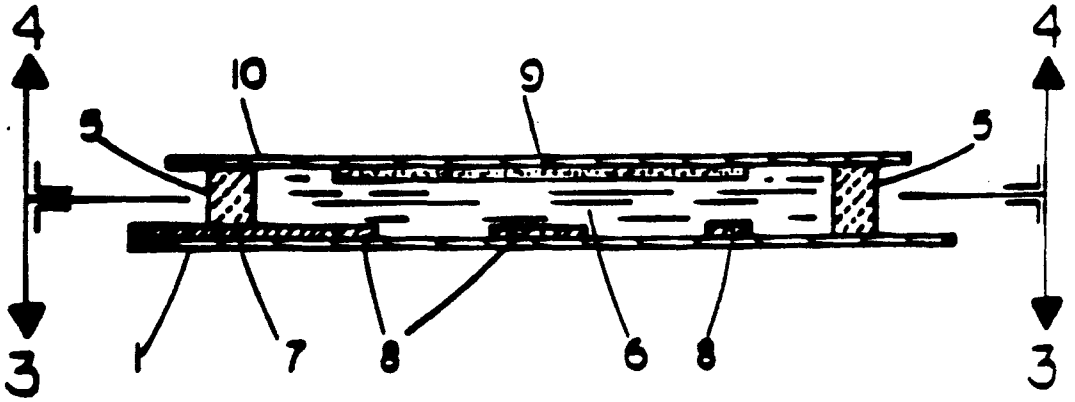
KUVIO 10

Kaavio 7

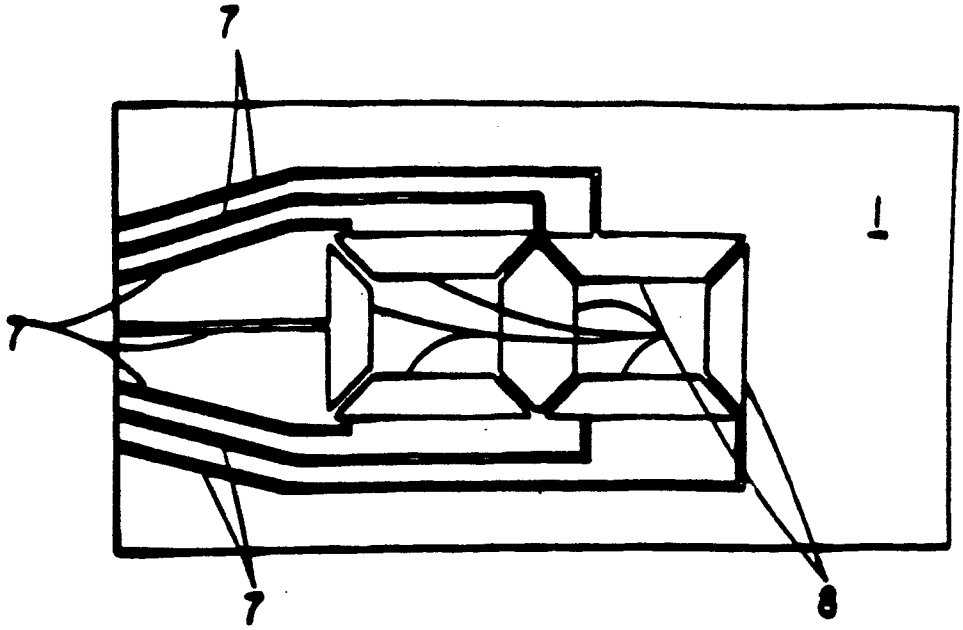




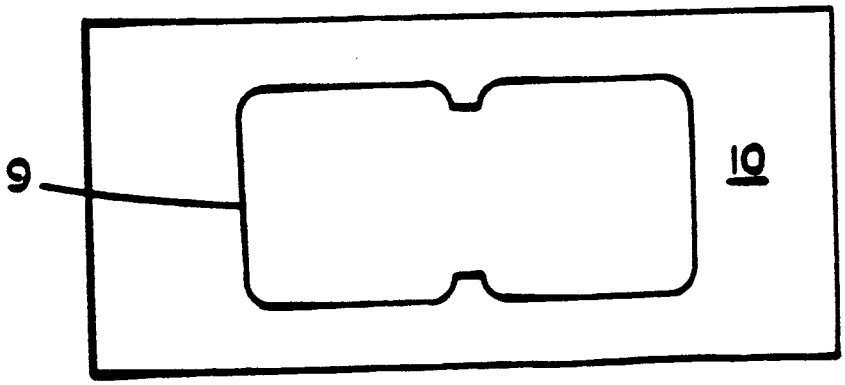
KUVIO 11



KUVIO 12



KUVIO 13



KUVIO 14